

RICARDO JOSÉ BRUGNAGO

CARBOXILATOS LAMELARES COMO CATALISADORES EM REAÇÕES DE
TRANSESTERIFICAÇÃO E ESTERIFICAÇÃO SIMULTÂNEAS

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Paraná, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Química, Sub-Área de Química Orgânica.

Orientador: Prof. Dr. Luiz Pereira Ramos
Co-orientador: Prof. Dr. Claudiney Soares Cordeiro

CURITIBA
2011

A minha Esposa Renata Rodrigues Camargo
Brugnago e aos meus Pais Marli Terezinha
Polsin Brugnago e Jair Brugnago

*“Nem tudo o que se enfrenta
pode ser modificado.
Mas nada pode ser modificado
até que seja enfrentado.”*

Albert Einstein

AGRADECIMENTOS

A Deus, por me dar forças, saúde, felicidade, ânimo ao longo de toda minha vida.

A minha esposa, Renata R. C. da Silva Brugnago, por sua compreensão em meus momentos de ausência da minha vida conjugal, também por ter sempre me apoiado em todas as situações me dando forças e entusiasmo para seguir adiante.

Aos meus pais, Jair Brugnago e Marli T. P. Brugnago e minha irmã Ana Paula Brugnago por todos esses anos me apoiando, durante todo o caminho da graduação até a pós-graduação.

Aos meus sogros, Antonio Camargo da Silva e Maria Cristina Rodrigues Camargo da Silva, pelo apoio e amizade, durante todo o curso de pós-graduação.

Aos Profs. Dr. Luiz Pereira Ramos e Claudiney Soares Cordeiro, pela orientação, amizade, os muitos ensinamentos e dedicada orientação para conclusão deste trabalho;

Ao doutorando Fabiano Rosa da Silva, ao Dr. Rafael Marangoni, à mestranda Francis Josiane Liana Baumgard e ao biotecnólogo Michael Padro, pelo inestimável auxílio nas mais variadas etapas deste projeto;

Ao Prof. Fernando Wypych e ao doutorando Fabio da Silva Lisboa, pelo inestimável auxílio em prol do bom desenvolvimento deste projeto, em nome dos quais agradeço a todos os amigos e colegas do Laboratório de Química do Estado Sólido (LQES).

Aos colegas de trabalho do Laboratório de Fitobiomassa: Larissa da Silva, Danielle Szczerbowski, Marcos H. L. Silveira, Ana Paula Pitarelo, Natalia Neuhaus, Luiz Antonio Bortolli Junior, Rodrigo Souza Aguiar e Marcos Pinto Melo pela amizade e momentos de descontração.

Ao laboratório de análise de minerais e rochas LAMIR – UFPR, na pessoa do Dr. José Eduardo Ferreira da Costa Gardolinski, pelas análises térmicas.

Aos amigos Maicon, Fernanda, Guilherme, Carlos Eduardo, dentre outros tantos que gostaria de citar, pela amizade, apoio, confiança e momentos de descontração.

Ao Secretário do Programa de Pós-Graduação em Química da UFPR, Marcelino Câmara, em nome do qual agradeço a todos os funcionários do Departamento de Química.

Aos professores e colegas do Departamento de Química da UFPR, em especial aos professores Sônia Faria Zawadzki e Patrício Peralta Zamora, pelas excelentes sugestões e correções deste trabalho na qualificação.

A todos que diretamente ou indiretamente contribuíram para o desenvolvimento deste trabalho.

Aos órgãos financiadores CNPq, FINEP, CAPES, Fundação Araucária e a Universidade Federal do Paraná.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Substâncias comuns na composição química de óleos e gorduras (adaptado de CORDEIRO <i>et al.</i> , 2008).	18
Figura 2. Gráfico relativo aos valores praticados internacionalmente para os óleos de palma e de soja com teores máximos de acidez de 5 % (IMF, 2011).	21
Figura 3. Reação de da transesterificação de triacilgliceróis, em que R ₁ representa a cadeia carbônica dos ácidos graxos e R ₂ é o radical alquil do álcool utilizado.	22
Figura 4. Mecanismo de transesterificação de triacilgliceróis em meio alcalino (Schuchardt <i>et al.</i> , 1998).	24
Figura 5. Mecanismo de transesterificação em meio ácido (SCHUCHARDT <i>et al.</i> , 1998).	25
Figura 6. Mecanismo de esterificação de ácidos graxos livres (SMITH e MARCH, 2007).	26
Figura 7. Estrutura do octanoato de zinco anidro (Fonte: MARUYAMA, 2010).....	36
Figura 8. Estrutura lamelar do octanoato de zinco.	36
Figura 9. Difratoograma de raios X do laurato de zinco.	50
Figura 10. Espectro no infravermelho do laurato de zinco.	51
Figura 11. Análise térmica (TGA/DTA) do laurato de zinco em atmosfera oxidante. ..	52
Figura 12. Gráfico das conversões obtidas para a esterificação do planejamento fatorial 2 ² estrela.	56
Figura 13. Gráfico das conversões obtidas para a transesterificação do planejamento fatorial 2 ² estrela.	57
Figura 14. Gráfico das conversões obtidas para a conversão total do planejamento fatorial 2 ² estrela.	58
Figura 15. Gráfico dos Resíduos X Respostas, modeladas para a transesterificação empregando a mistura AGOP.	60
Figura 16. Gráfico dos Resíduos X Respostas, modeladas para a conversão total empregando a mistura AGOP.	60
Figura 17. Superfície de resposta derivada da Equação 7, relativa às conversões de transesterificação metílica da mistura de ácidos graxos e óleo de palma.....	61
Figura 18. Superfície de resposta derivada da Equação 8, relativa à conversão metílica total da mistura de ácidos graxos e óleo de palma.	61

Figura 19. Difrátogramas de raios X, dos catalisadores antes e depois da reação de esterificação e transesterificação simultâneas, sendo que os picos do óxido de zinco estão identificados com um asterisco.....	64
Figura 20. Espectros no infravermelho dos catalisadores antes e depois das reações de esterificação e transesterificação simultâneas.	65
Figura 21. Figura esquemática da camada do $ZnSt_xOl_{(1-x)}$ com composição nominal x igual a 0.6. As cadeias de oleato são mostrados em amarelo escuro, e as cadeias estearato estão em cinza, sendo que as de conformação gauche apresentam-se em cinza mais escuro (BARMAN e VASUDEVAN, 2007).	66
Figura 22. Figura demonstrativa das cadeias alquila que podem sofrer uma deformação gauche, devido à intercalação de ácidos graxos insaturados em carboxilatos lamelares.....	67
Figura 23. Curva de análise térmica obtida em atmosfera oxidante (TGA/DTA) do sólido obtido após o uso no experimento R10, representativo do ponto central do planejamento fatorial.....	68
Figura 24. Mecanismo de esterificação de ácidos graxos catalisada por carboxilatos de zinco (adaptado de Cordeiro <i>et al.</i> , 2010), sendo que L^+ , é relativo ao átomo de zinco (Zn^{+2}).....	69
Figura 25. Difrátogramas de raios X dos catalisadores antes (LZ) e depois de um (R14) e dois (R15) ciclos reacionais de esterificação e transesterificação simultâneas.	73
Figura 26. Espectros no infravermelho dos catalisadores antes (LZ) e depois de um (R14) e dois (R15) ciclos reacionais.....	74
Figura 27. Fotografia demonstrativa da precipitação do catalisador do meio de reação após um dia de decantação.	75
Figura 28. Difrátograma de raios X dos sólidos antes e após uso nas reações de esterificação e transesterificação metílicas simultâneas da mistura AGOP hidratada.	78
Figura 29. Espectros no infravermelho dos sólidos obtidos antes e após uso nas reações simultâneas de esterificação e transesterificação metílicas da mistura AGOP hidratada.	79
Figura 30. Difrátograma de raios X dos sólidos antes e após uso nas reações de esterificação e transesterificação etílicas simultâneas da mistura AGOP.	81
Figura 31. Espectros no infravermelho dos sólidos antes e após o uso nas reações de esterificação e transesterificação simultâneas etílicas da AGOP.....	82
Figura 32. Espectros no infravermelho da (a) glicerina obtida no processo, (b) do glicerol grau farmacêutico (padrão), (c) dos ésteres e (d) da mistura AGOP.	84

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Nomenclatura dos principais ácidos graxos constituintes de óleos ou gorduras animais ou vegetais.....	19
Tabela 2. Composição de diferentes óleos utilizados na produção de biodiesel.	20
Tabela 3. Matriz de planejamento 2 ² em estrela para os experimentos de esterificação e transesterificação simultâneas do óleo de palma acidificado.	42
Tabela 4. Especificações do espectrofotômetro de absorção atômica.....	46
Tabela 5. Parâmetros físicos e químicos determinados para o óleo de palma refinado (OPR).	47
Tabela 6. Composição em ácidos graxos da mistura de ácidos graxos insaturados (MAGI), do óleo de palma refinado (OPR) e da mistura AGOP.	49
Tabela 7. Quantificação das reações de esterificação e transesterificação simultâneas da AGOP.	54
Tabela 8. Análise de variância para o ajuste do modelo quadrático aos resultados de esterificação da Tabela 7, com R ² explicado de 0,6010 e explicável de 0,9952.....	59
Tabela 9. Análise de variância para o ajuste do modelo quadrático aos resultados de transesterificação da Tabela 7, com R ² explicado de 0,9208 e explicável de 0,9836.	59
Tabela 10. Análise de variância para o ajuste do modelo quadrático aos resultados de conversão total da Tabela 7, com R ² explicado de 0,9201 e explicável de 0,9828.	59
Tabela 11. Quantificação do número de <i>turnover</i> (TON) e <i>turnover frequency</i> (TOF) das reações de esterificação e transesterificação simultâneas da AGOP.....	71
Tabela 12. Resultados de conversão em monoésteres obtidos no reuso do carboxilato de zinco em reações de transesterificação e esterificação simultâneas.	72
Tabela 13. Conversão da AGOP em alquil ésteres utilizando metanol hidratado.	77
Tabela 14. Comparação da conversão da AGOP em alquil ésteres utilizando etanol e metanol.	80

LISTA DE ABREVIATURAS

AE – Ácido esteárico

MAGI – Mistura de ácidos graxos

AGL – Ácidos Graxos Livres

AGOP – Mistura composta de 40 % de MAGI e 60 % de óleo de palma refinado

AL – Ácido láurico

ANOVA – Análise de variância simples

ANVISA – Agência Nacional de Vigilância Sanitária

AOCS – American Oil Chemists' Society

u.a. – Unidades arbitrárias

CAT – Porcentagem de catalisador

CV – Conversão

CT – Conversão total

DAG – Diacilgliceróis

DPR – Desvio padrão relativo

DTA – Análise térmica diferencial, do inglês, "*Differential Thermal Analysis*"

E – Conversão relativa à esterificação

FTIR – Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier, do inglês "*Fourier Transformed Infrared Spectroscopy*"

GPC – Cromatografia a líquido de permeação em gel, do inglês "*Gel Permeation Chromatography*"

LZ – Laurato de zinco

MA – Massa molar de ácido oléico dividido por 10

MAG – Monoacilgliceróis

MM – Massa molar

NBR – Norma da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT)

OF – Óleo utilizado como meio de transferência de calor na fritura de alimentos

OPR – Óleo de palma refinado

OSR – Óleo de soja refinado

OZ – Oleato de zinco

PF – Planejamento fatorial

PNPB – Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel

RM_{AO} – Razão molar álcool:óleo

RM_{AG} – Razão molar álcool:ácido graxo

rpm – Rotações por minuto

SDR – Superfície de Resposta

TE – Conversão relativa à transesterificação

TG – Termogravimetria

TGA – Análise termogravimétrica

TAGs – Triacilgliceróis

TOF – Frequência de *turnover*

TON – Número de *turnover*

V – volume da solução padronizada de NaOH

XRD – Difração de raios X de pó, do inglês “*X-ray diffraction*”

λ – Lambda (medida de comprimento de onda)

θ – Theta (medida de ângulos)

$\Delta\mu$ – Diferença em número de onda (cm^{-1})

RESUMO

O custo da matéria-prima é a variável de maior impacto para o desenvolvimento sustentável da indústria de biodiesel. Neste sentido, esforços vêm sendo realizados para viabilizar o uso de materiais de menor valor agregado, como os óleos vegetais brutos, borras de refino e óleos utilizados em frituras. Tais matérias-primas, além de triacilgliceróis, geralmente possuem elevados teores de ácidos graxos livres e umidade em sua composição, o que dificulta a síntese de monoésteres pelo método convencional de catálise alcalina em meio homogêneo, baseada em alcóxidos metálicos. Sabe-se que este método limita-se ao uso de fontes lipídicas de baixa acidez e baixo teor de umidade para evitar a formação de sabões que levam à emulsificação e promovem perdas no rendimento da reação. Com o intuito de produzir um biodiesel de maior viabilidade econômica, o presente estudo foi orientado ao uso de óleos vegetais de elevada acidez, representados por amostras de óleo de palma contendo 40 % de uma mistura de ácidos graxos de ocorrência natural, doravante denominada AGOP. Esta matéria-prima foi convertida a monoésteres de alquila por meio de reações simultâneas de esterificação e transesterificação, utilizando carboxilatos de zinco como catalisadores bifuncionais. O comportamento deste sistema catalítico foi otimizado por meio de um planejamento fatorial 2^2 com projeção em estrela, no qual foram avaliados os efeitos das variáveis razão molar álcool:ácido graxo (RM_{AG}) e porcentagem de catalisador (CAT) em relação à massa da AGOP. O tempo e a temperatura de reação foram fixados em 2 h e 140 °C, respectivamente, e a pressão interna do reator correspondeu à pressão de vapor do componente mais volátil presente no meio de reação, ou seja, os álcoois testados como agentes acilantes. Por meio desta estratégia, foi possível verificar que as condições ótimas de reação foram de 4 % de CAT e RM_{AG} de 4:1 e que os modelos quadráticos, desenvolvidos a partir do planejamento, geraram superfícies de resposta, cujas tendências confirmaram os dados obtidos experimentalmente. Os carboxilatos de zinco estudados apresentaram excelente atividade catalítica, visto que cada sítio ativo (zinco) foi capaz de realizar múltiplos ciclos catalíticos ao longo da reação com perda mínima da espécie cataliticamente ativa por lixiviação. Tal fato foi demonstrado por espectrometria de absorção atômica dos monoésteres produzidos, cujo teor de zinco foi de apenas 2,30 mg.kg⁻¹. Além disto, a o sistema catalítico em questão, embora reutilizável, apresentou mudanças estruturais significativas durante o processo, conforme demonstrado por análise de difração de raios X (XRD), espectroscopia na região do infravermelho (FTIR) e análise térmica (TGA) dos sólidos recuperados após a reação. Estas mesmas análises comprovaram que os ânions laurato, inicialmente presentes na estrutura do sólido de origem, foram trocados por ânions de ácidos carboxílicos de maior cadeia carbônica, e que esta nova estrutura lamelar foi mantida em todas as situações em que os experimentos foram realizados. Também é importante ressaltar que, mesmo na presença de até 10 % (m/m) de água e de um meio bastante complexo em termos de composição de ácidos graxos livres, conversões totais (esterificação e transesterificação) de aproximadamente 79 % em monoésteres foram obtidas em um único ciclo de reação. Por fim, o grau de pureza da glicerina obtida chegou a 86 %, comprovando que estes carboxilatos lamelares podem ser uma alternativa viável para a síntese de biodiesel utilizando materiais de baixo valor agregado e elevados teores de acidez e umidade.

Palavras-chave: carboxilatos lamelares, laurato de zinco, esterificação, transesterificação, óleo de palma, biodiesel.

ABSTRACT

The raw material cost is the variable of greatest impact for the sustainable development of the biodiesel industry. In this regard, efforts are made to encourage the use of materials of lower value, such as crude or used vegetable oils and refinery sludges. Such materials, as well as triacylglycerols, generally have high levels of free fatty acids and moisture in its composition, which difficulties the synthesis of monoesters by employing conventional alkaline catalysts in homogeneous medium, based on metal alkoxides. It is known that this method is limited to the use of lipid sources of low acidity and low moisture content to prevent the formation of soaps which lead to losses in the emulsification and reaction yield decrease. In order to produce a greater economic viability of biodiesel, the present study was directed to the use of vegetable oils with high acidity, represented by samples of palm oil containing 40 % of a mixture of naturally occurring fatty acids, hereinafter referred to as AGOP. This raw material was converted to alkyl monoesters by simultaneous reactions of esterification and transesterification using zinc carboxylates as bifunctional catalysts. The behavior of this catalytic system was optimized using a factorial design 2^2 with star projection, in which they assessed the effects of varying molar ratio alcohol: fatty acid (RM_{AG}) and percentage of catalyst (CAT) in relation to the mass of AGOP. The reaction temperature and time were fixed at 2 h and 140 °C, respectively, and the pressure inside the reactor corresponded to the vapor pressure of the most volatile component present in the reaction medium which, in all cases, are the alcohols tested as acylating agents. Through this strategy, we found that the optimum reaction conditions were CAT 4 wt% and RM_{AG} 4:1. A quadratic model was developed from the experimental design and response surfaces were generated, whose trends confirmed the data obtained experimentally. In general, zinc carboxylates showed excellent catalytic activity, since each zinc active site was able to perform multiple catalytic cycles along with minimal losses of catalytically active species by chemical leaching. This fact was demonstrated by atomic absorption spectrometry of the monoesters produced, whose zinc content was only 2.3 mg.kg⁻¹. In addition, the catalytic system in study, although reusable, presented significant structural changes during the process, as demonstrated by X-ray diffraction (XRD), infrared spectroscopy (FTIR) and thermal analysis (TGA) of the solids recovered after the reactions. These same tests showed that laurate anions initially present in the structure of the original solids were exchanged for carboxylate anions of high molecular weight (or long hydrocarbon chain length) and this new layered structure was maintained in all situations in which the experiments were performed. It is also important to note that even in the presence of up to 10 wt% of water and a fairly complex free fatty acid composition, esterification/transesterification conversions of about 79 wt% were obtained in a single reaction cycle. Finally, the glycerin obtained as co-product showed 86 wt% of purity, stating that these lamellar carboxylates can be a viable alternative for the synthesis of biodiesel using low cost feedstocks of high acid number and moisture content.

Key-words: layered carboxylates, zinc laurate, esterification, transesterification, palm oil, biodiesel.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	14
1.1. MATÉRIAS-PRIMAS UTILIZADAS NA PRODUÇÃO DE BIODIESEL	17
1.2. MÉTODOS DE SÍNTESE DE BIODIESEL	21
1.2.1. Síntese de biodiesel em meio homogêneo por transesterificação	21
1.2.2. Síntese de biodiesel em meio homogêneo por esterificação	26
1.2.3. Síntese de biodiesel em meio heterogêneo	27
1.2.4. Vantagens e desvantagens na síntese de ésteres metílicos e etílicos	32
1.3. PROPRIEDADES QUÍMICAS E ESTRUTURAIS DE CARBOXILATOS METÁLICOS.....	34
2. OBJETIVOS	37
2.1. OBJETIVO GERAL.....	37
2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS	37
3. MATERIAL E MÉTODOS	38
3.1. Materiais.....	38
3.2. Síntese e caracterização do laurato de zinco.....	38
3.2.1. Síntese do laurato de zinco.....	38
3.2.2. Caracterização dos carboxilatos antes e após as reações por difratometria de raios X de pó	38
3.2.3. Caracterização dos carboxilatos por espectroscopia vibracional no infravermelho com transformada de Fourier.....	39
3.2.4. Caracterização dos carboxilatos por análise térmica.....	39
3.3. CARACTERIZAÇÃO DA MATÉRIA-PRIMA	40
3.4. ESTERIFICAÇÃO E TRANSESTERIFICAÇÃO SIMULTÂNEAS POR CATÁLISE HETEROGÊNEA.....	41
3.4.1. Matriz de planejamento 2 ² para os experimentos de esterificação e alcoólise simultâneas via catálise heterogênea.....	41
3.4.2. O efeito da água em reações simultâneas de transesterificação e esterificação metílicas	43
3.4.3. Estudos comparativos de conversão utilizando etanol e metanol.....	43
3.5. CARACTERIZAÇÃO E QUANTIFICAÇÃO DOS ÉSTERES FORMADOS NAS REAÇÕES DE ESTERIFICAÇÃO E TRANSESTERIFICAÇÃO.....	43
3.5.1. Cromatografia em camada delgada.....	43
3.5.2. Teor de acidez	44
3.5.3. Cromatografia de permeação em gel.....	44
3.5.4. Cromatografia de troca iônica	45
3.6. TESTE DE LIXIVIAÇÃO DE ZINCO	45
3.7. CÁLCULO DO <i>TURNOVER</i> (TON)	46

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	47
4.1. CARACTERIZAÇÃO DAS MATÉRIAS-PRIMAS.....	47
4.2. CARACTERIZAÇÃO DO LAURATO DE ZINCO	49
4.3. ESTERIFICAÇÃO E ÁLCOÓLISE SIMULTÂNEAS DO ÓLEO DE PALMA ACIDIFICADO UTILIZANDO PLANEJAMENTO FATORIAL.....	53
4.4. CARACTERIZAÇÃO DO CATALISADOR APÓS USO EM REAÇÕES DE TRANSESTERIFICAÇÃO E ESTERIFICAÇÃO SIMULTÂNEAS DA AGOP	62
4.5. PROVÁVEL MECANISMO DE TRANSESTERIFICAÇÃO E ESTERIFICAÇÃO SIMULTÂNEAS	69
4.6. EFICIÊNCIA CATALÍTICA.....	70
4.7. TESTES DE REUSO.....	71
4.8. TESTE DE LIXIVIAÇÃO	75
4.9. EFEITO DA ÁGUA EM REAÇÕES SIMULTÂNEAS DE ESTERIFICAÇÃO E TRANSESTERIFICAÇÃO METÁLICAS.....	76
4.10 ESTUDOS COMPARATIVOS DA CONVERSÃO EM MONOÉSTERES UTILIZANDO ETANOL E METANOL	79
4.12 ANÁLISE DA GLICERINA E DOS ÉSTERES ORIUNDOS DOS PROCESSOS DE TRANSESTERIFICAÇÃO E ESTERIFICAÇÃO SIMULTÂNEAS	82
5. CONCLUSÃO.....	85
6. REFERÊNCIAS.....	87
ANEXO 1.....	97

1. INTRODUÇÃO

A extração e o consumo indiscriminados de combustíveis fósseis levaram a uma significativa redução das reservas mundiais de petróleo. Considerando que estas reservas são finitas e concentradas em determinadas regiões do planeta, países que não detêm esses recursos estão enfrentando problemas econômicos, principalmente devido à dependência na importação de óleo bruto. Por isso, é necessário desenvolver combustíveis alternativos que possam ser produzidos a partir de insumos disponíveis no próprio país e que sejam mais sustentáveis ambiental e economicamente do que os derivados de petróleo (RAMOS e WILHELM, 2005).

Há décadas, a ciência busca um substituto para o petrodiesel que atenda aos critérios básicos de equivalência econômica e factibilidade técnica, além de ser renovável e capaz de reduzir a emissão de gases que agravam os problemas do efeito estufa. Uma premissa importante é a de que o combustível alternativo seja obtido de matéria-prima abundante e renovável, cuja oferta seja estável e garantida para o abastecimento do mercado (GAZZONI, 2010).

Os óleos vegetais podem ser utilizados como combustíveis em motores do ciclo Diesel, mas sua alta viscosidade, baixa volatilidade e tendência à cristalização em baixas temperaturas implicam, muitas vezes, na necessidade de uma modificação química, sendo a forma mais apropriada a transformação dos materiais graxos em monoésteres alquílicos, que possuem estrutura química muito próxima à do diesel de petróleo (SINGH e SINGH, 2009).

O primeiro sucedâneo a ingressar no circuito comercial foi o biodiesel, alavancado principalmente por políticas públicas, em especial às associadas ao uso de misturas compulsórias e à concessão de benefícios fiscais. Atualmente, o biodiesel pode ser definido como um substituto renovável do diesel de petróleo que pode ser produzido por meio da alcoólise de óleos e gorduras animais ou vegetais, pela esterificação de matérias-primas graxas de elevada acidez, empregando alcoóis mono-hidroxilados de cadeia curta e um catalisador que pode ser homogêneo ou heterogêneo (KUCEK *et al.*, 2007; SREEPRASANTH *et al.*, 2006; CORDEIRO *et al.*, 2008 e 2010).

A princípio, o biodiesel apresenta muitas vantagens em relação ao diesel de petróleo, pois é mais biodegradável e menos poluente, já que sua combustão

proporciona menor emissão de materiais particulados, de gases que ocasionam o aquecimento global e de compostos de enxofre, além de oferecer melhores propriedades combustíveis devido ao seu elevado número de cetano (KNOTHE *et al.*, 2003).

Além de representar uma excelente alternativa ao óleo diesel e de possuir um número de cetano superior, o biodiesel pode ser aplicado como aditivo para aumento da lubricidade do óleo diesel, reduzindo, com isto, o desgaste dos motores. Atualmente, isto é especialmente relevante porque o teor máximo de enxofre no diesel automotivo, em diversos países incluindo o Brasil, está sendo gradualmente reduzido de 500 para 15 ppm desde 2006, representando uma redução de 97 %. A perda de lubricidade do diesel de baixos teores de enxofre é principalmente devido à remoção de componentes aromáticos heterocíclicos de alta massa molar, durante o processo de hidrotreatamento. Os ésteres alquílicos produzidos a partir de óleos vegetais são perfeitamente capazes de melhorar a lubricidade do diesel fóssil. Com um acréscimo de 1 % de biodiesel ao diesel com teor máximo de enxofre de 15 ppm, a lubricidade do combustível foi aumentada em 60 %, sendo que o poder lubrificante dos etilésteres foi melhor do que o dos metilésteres (DROWN *et al.*, 2001; KULKARNI *et al.*, 2007).

A síntese do biodiesel é realizada tradicionalmente por catalisadores homogêneos convencionais, como os alcóxidos de metais alcalinos, sejam eles comerciais ou gerados *in situ* através da utilização dos hidróxidos de metais alcalinos (sódio e potássio) e alcalino terroso (cálcio). Estes catalisadores apresentam limitações ao processo de conversão, porque, mesmo quando se utilizam óleos vegetais refinados, com baixos teores de umidade e de ácidos graxos livres, pequenas quantidades de sabão ainda são formadas, promovendo o arraste de monoésteres junto com a fase glicerínica e reduzindo, assim, o rendimento de ésteres na fase leve e a qualidade da glicerina obtida como co-produto da reação (KUCEK *et al.*, 2007; CORDEIRO, 2003).

Uma alternativa a este processo é a produção de monoésteres utilizando catalisadores heterogêneos, os quais idealmente apresentam uma série de vantagens em relação aos catalisadores homogêneos, como a facilidade de isolamento dos produtos da reação, a obtenção de produtos mais puros e a possibilidade de reutilização do catalisador sólido. Além disto, a catálise heterogênea não é corrosiva e dispensa múltiplas etapas de lavagem do produto, o

que representa menor geração de resíduos e sugere uma maior sustentabilidade ao processo de produção (CODEIRO *et al.*, 2011; SINGH e SINGH, 2009).

Com o intuito de produzir um biodiesel economicamente mais competitivo, esforços para o uso de matérias-primas de baixo valor agregado também têm sido realizados, a exemplo de borras ácidas obtidas como subproduto do refino de óleos vegetais, óleos utilizados na fritura de alimentos e óleos e gorduras de descarte, dentre outros materiais com elevado teor de ácidos graxos livres e umidade, que impedem a utilização de catalisadores alcalinos convencionais devido ao consumo destes na formação de sabão, com consequente redução do rendimento e dificuldades nas etapas de purificação da glicerina e dos monoésteres (HAAS *et al.*, 2005; ENCINAR *et al.*, 2007). Por exemplo, o custo de matérias-primas ácidas varia de um terço a um quarto do valor atribuído aos óleos vegetais refinados, o que representa uma economia substancial no custo final de produção (KNOTHE *et al.*, 2006).

Tendo em vista a extensão territorial brasileira e sua ampla diversidade de culturas oleaginosas, várias possibilidades de materiais graxos vêm sendo estudadas, dentre os quais figuram os óleos de babaçu, de palma, de pinhão-manso, de girassol, de caroço de algodão, dentre outras alternativas potencialmente viáveis (COSTA *et al.*, 2010).

O presente trabalho foi orientado ao estudo da utilização do óleo de palma para a produção de biodiesel, pois dentre as oleaginosas hoje disponíveis, esta se apresenta como uma das mais promissoras devido ao seu elevado potencial produtivo e apelo social, uma vez que a colheita de seus frutos é realizada essencialmente pela agricultura familiar. Por outro lado, dependendo do método de extração do óleo e se não forem tomados os devidos cuidados de armazenamento, elevados teores de ácidos graxos livres e umidade podem ser obtidos, que acabam por tornar impeditivo o seu uso direto em reações de alcoólise alcalina convencional. Neste sentido, monoésteres graxos devem ser produzidos por reações sequenciais ou simultâneas de esterificação e transesterificação, desde que sejam dominadas as variáveis do processo que afetam diretamente a conversão da reação e a qualidade dos produtos, incluindo os monoésteres alquílicos e a glicerina.

Estudos anteriores conduzidos por Cordeiro *et al.* (2008) envolveram ácido láurico comercial, os óleos refinados de soja e de palma e hidroxinitrato de zinco (HNZ) como catalisador para a síntese de monoésteres etílicos e metílicos. No

isolamento do sólido sob qualquer condição dentre as testadas neste estudo, foi observado que o HNZ se transformou em carboxilato de zinco e que, após a síntese deste mesmo carboxilato pelo método da co-precipitação, este se comportou como um eficiente catalisador da reação. Dando continuidade a estes estudos, Lisboa (2010) testou vários carboxilatos lamelares, dentre os quais os lauratos de cobre, níquel, cobalto, ferro, manganês, estanho e lantânio. Os testes demonstraram que todos foram ativos e, alguns destes, reutilizáveis por alguns ciclos de reação, permitindo a obtenção de elevados teores de conversão do ácido láurico em laurato de metila.

A partir destes trabalhos, foi proposta a otimização do efeito catalítico de carboxilatos metálicos como o laurato de zinco frente às matérias-primas ácidas de origem natural. Esta escolha foi atribuída aos conhecimentos pré-existentes sobre as propriedades deste catalisador, assim como ao seu desempenho satisfatório em reações de esterificação do ácido láurico e de transesterificação dos óleos de soja e de palma (CORDEIRO *et al.*, 2008).

1.1.MATÉRIAS-PRIMAS UTILIZADAS NA PRODUÇÃO DE BIODIESEL

Os principais componentes dos óleos vegetais são os triacilgliceróis, sendo que, usualmente, estes contêm diferentes teores de ácidos graxos livres, água, esteróis, fosfolípidios e outras impurezas como produtos de reações hidrolíticas e oxidativas (Figura 1) (CORDEIRO, 2003).

Os triacilgliceróis são ésteres formados por três mol de ácidos graxos e um mol de glicerol, contendo, portanto, quantidades significativas de oxigênio em suas estruturas (Figura 1). Estes podem ser denominados simples, quando os três ácidos graxos que constituem a molécula são idênticos, ou compostos, quando pelo menos um dos ácidos graxos é diferente dos demais. Os ácidos graxos que formam os triacilgliceróis podem ser saturados, monoinsaturados ou poli-insaturados, assim como o número de carbonos da cadeia pode variar de 4 (ácido butírico) até 31 (ácido melíssico) (SINGH e SINGH, 2009; ENWEREREMADU e MBARAWA, 2009).

Os ácidos graxos mais comumente encontrados em óleos vegetais são os ácidos esteárico, palmítico, oleico, linoleico e linolênico, além de outros conforme discriminado na Tabela 1. Neste sentido, é importante ressaltar que tais ácidos

graxos têm efeito marcante sobre diversas propriedades do biodiesel, como a estabilidade oxidativa e as propriedades de fluxo a frio. Geralmente, também é possível constatar a existência de insaponificáveis (materiais que não se transformam em biodiesel em uma catálise ácida ou alcalina convencional) em diferentes fontes lipídicas, e que estes estão presentes em maiores concentrações em óleos brutos ou borras de refino, como fosfolípidos, campesterol, esqualeno, dentre outros. Alguns exemplos destas estruturas podem ser visualizados na Figura 1 (SINGH e SINGH, 2009).

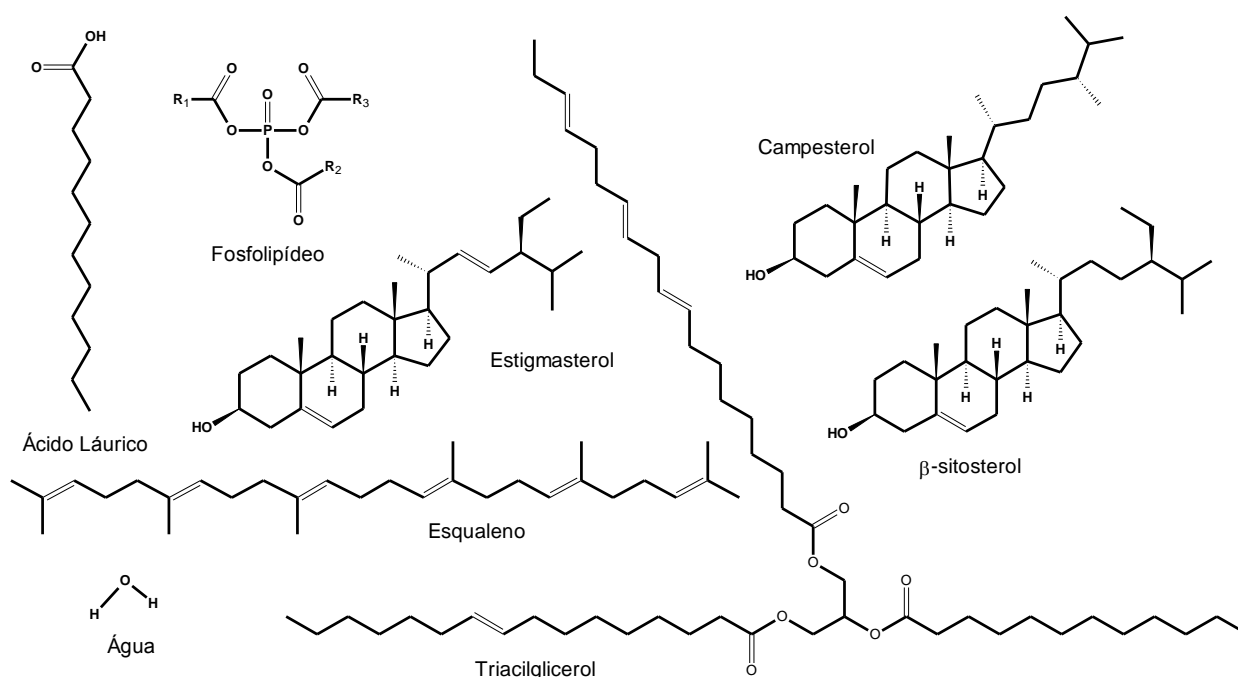


Figura 1. Substâncias comuns na composição química de óleos e gorduras (adaptado de CORDEIRO *et al.*, 2008).

A escolha da matéria-prima ideal para a produção de biodiesel depende da disponibilidade existente em cada região ou país, despontando como alternativas de maior interesse os óleos vegetais não comestíveis e os óleos vegetais brutos, por possuírem menor valor agregado (COSTA *et al.*, 2010). Respeitados alguns critérios de síntese, o biodiesel obtido a partir destes produtos é comparável ao biodiesel de óleos vegetais refinados, tanto em termos de composição química como em seu desempenho do motor, incluindo as suas emissões (PARENTE, 2003; HAAS, 2005). A Tabela 2 apresenta algumas propriedades químicas dos óleos comumente utilizados na síntese do biodiesel.

Tabela 1. Nomenclatura dos principais ácidos graxos constituintes de óleos ou gorduras animais ou vegetais.

Nomenclatura Usual	Cn:m	Nomenclatura (IUPAC)	Fórmula Molecular
Butírico	C4:0	ácido butanóico	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{COOH}$
Valérico	C5:0	ácido pentanóico	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{COOH}$
Capróico	C6:0	ácido hexanóico	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$
Caprílico	C8:0	ácido octanóico	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{COOH}$
Cáprico	C10:0	ácido decanóico	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8\text{COOH}$
Láurico	C12:0	ácido dodecanóico	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{COOH}$
Mirístico	C14:0	ácido tetradecanóico	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{12}\text{COOH}$
Palmitico	C16:0	ácido hexadecanóico	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{COOH}$
Esteárico	C18:0	ácido octadecanóico	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$
Araquídico	C20:0	ácido eicosanóico	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{18}\text{COOH}$
Linocérico	C24:0	ácido tetracosanóico	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{22}\text{COOH}$
Palmitoléico	C16:1	ácido 9Z-hexadecenóico	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{12}(\text{CH})_2\text{COOH}$
Oléico	C18:1	ácido 9Z-octadecenóico	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{12}(\text{CH})_2\text{COOH}$
Linoléico	C18:2	ácido 9Z-12Z-octadecadienóico	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{12}(\text{CH})_4\text{COOH}$
Linolênico	C18:3	ácido 6Z,9Z,12Z-octadecatrienóico	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}(\text{CH})_6\text{COOH}$
Estearidônico	C18:4	ácido 6,9,12,15-octadecatetraenóico	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8(\text{CH})_8\text{COOH}$
Araquidônico	C20:4	ácido 5Z,8Z,11Z,14Z-eicosatetraenóico	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8(\text{CH})_8\text{COOH}$

Legenda: Cn:m, em que n é o número de carbonos, e m é o número de ligações duplas.

De uma maneira geral, ésteres graxos (biodiesel) podem ser produzidos a partir de qualquer óleo vegetal ou gordura animal, porém nem toda matéria-prima pode ou deve ser utilizada para a produção de biodiesel porque algumas de suas propriedades são integralmente transferidas para o produto, distanciando-o dos parâmetros exigidos pela especificação. Por exemplo, um alto índice de iodo torna o biodiesel mais susceptível à oxidação devido à presença de um grande número de insaturações na estrutura dos ácidos graxos, enquanto que materiais lipídicos com índices de iodo muito baixos têm problemas de fluxo a frio, o que os torna inadequados para uso direto em motores do ciclo Diesel em climas mais temperados; contudo, estes problemas podem ser corrigidos através do uso de aditivos (SUAREZ *et al.*, 2007; RAMOS *et al.*, 2003; CANACKI e GERPEN, 1999).

Tabela 2. Composição de diferentes óleos utilizados na produção de biodiesel.

Ácido	Óleos Vegetais							
	Soja ^a	Milho ^a	Algodão ^a	Palma ^a	Girassol ^a	Pequi ^b	Palma ^a	Babaçu ^b
Láurico	-	-	-	-	-	-	-	48,0
Mirístico	-	-	-	-	-	-	-	16,0
Palmítico	12,0	11,8	28,7	42,6	6,4	40,0	42,6	-
Palmitoléico	-	-	-	0,3	0,1	-	0,3	10,0
Estearico	3,0	2,0	0,9	4,4	2,9	2,0	4,4	2,0
Oléico	23,0	24,8	13,0	40,5	17,7	47,0	40,5	14,0
Linoléico	55,0	61,3	57,4	10,1	72,9	4,0	10,1	-
Linolênico	6,0	-	-	0,2	-	-	0,2	5,0
Estearidônico		0,3	-	-	-	-	1,1	-
Araquídico	-	-	-	0,2	-	-	-	-
Outros	-	-	-	-	-	7,0	-	-

Fontes: a. DEMIRBAS, 2003, b. ABREU *et al.*, 2004

O dendezeiro ou palma africana é uma palmeira de cultivo perene com produção anual, possuindo em média uma vida útil de 25 anos, sendo a mais produtiva das oleaginosas atualmente utilizadas na síntese de biodiesel em escala comercial. Esta planta gera de 25 a 28 toneladas de cachos/ha/ano, com rendimentos correspondentes a 10 vezes a do óleo de soja (COSTA *et al.*, 2010). É importante ressaltar que oleaginosas com elevados teores de óleo facilitam os procedimentos de extração, tornando-os menos onerosos, além de não exigirem a instalação de operações unitárias complexas para este objetivo (RAMOS *et al.* 2003). O óleo da polpa de palma contém principalmente os ácidos palmítico (C16:0, 42,6 %) e oléico (C18:1, 40,5 %), dentre outros que se encontram listados na Tabela 2 (DERMIRBAS, 2003).

Em 2010, o Brasil se posicionou como o quarto maior produtor mundial de biodiesel, ficando atrás apenas da Alemanha, Estados Unidos e França, respectivamente os primeiro, segundo e terceiro produtores. Uma análise do Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel (PNPB) revela que a soja continua sendo a principal matéria-prima, sendo que o seu óleo foi utilizado em 77,90 % da produção nacional de 2010, enquanto que o óleo de algodão contribuiu com 3,50 %, o sebo bovino com 16,15 % e outras matérias-primas com apenas 2,45 % (ANP, 2010).

Quando comparados os valores agregados dos óleos de soja e de palma para exportação, percebe-se que o valor praticado para o óleo de palma é inferior.

As Figuras 2 e 3 trazem um cenário dos valores praticados na exportação destes óleos vegetais refinados. Neste sentido, é importante salientar que o preço da matéria-prima é particularmente importante para a produção de biodiesel, visto que a maior porcentagem de seu preço final depende do custo da matéria-prima utilizada (HASS, 2005). Também é importante ressaltar que, em um futuro próximo, o óleo de palma pode ultrapassar o óleo de soja em importância, devido à sua maior produtividade, maior facilidade em termos da extração do óleo e maior tempo de produção de frutos e de óleo, pois sua cultura é perene.

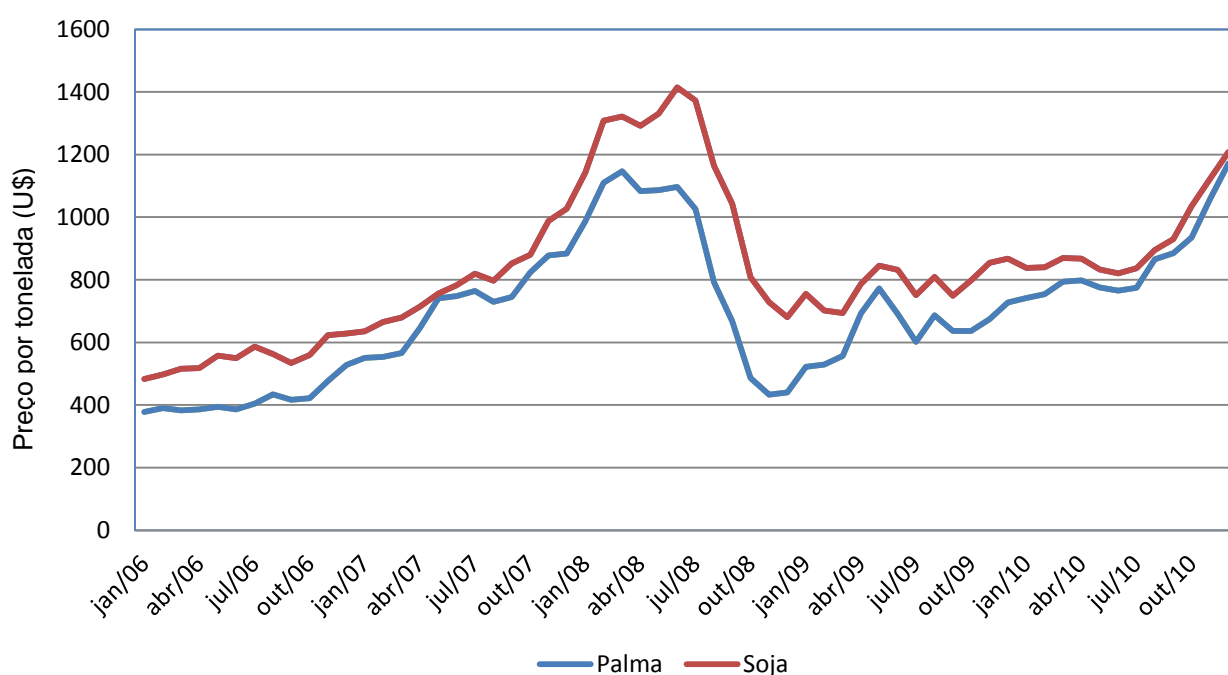


Figura 2. Gráfico relativo aos valores praticados internacionalmente para os óleos de palma e de soja com teores máximos de acidez de 5 % (IMF, 2011).

1.2. MÉTODOS DE SÍNTESE DE BIODIESEL

1.2.1. Síntese de biodiesel em meio homogêneo por transesterificação

Dentre os vários tipos de catalisadores estudados para a reação de transesterificação, os mais tradicionais são as bases e ácidos de Brønsted, sendo os principais exemplos os alcóxidos de metais alcalinos e os ácidos sulfúrico, fosfórico, clorídrico e organossulfônicos, respectivamente (SUAREZ *et al.*, 2007).

A catálise alcalina, citada como um dos processos mais tradicionais em meio homogêneo, utiliza principalmente KOH ou NaOH como coadjuvante de catálise, variando-se o tipo de óleo vegetal, de acordo com a região. Estas bases de Brønsted-Lowry produzem o íon alcóxido *in situ*, que é responsável pelo ataque nucleofílico à carbonila do acilglicerol. No entanto, industrialmente, soluções de alcóxidos no álcool correspondente, preparadas pela reação direta do metal com o álcool ou por eletrólise na presença do álcool de interesse, têm apresentado vantagens em relação ao emprego direto de NaOH ou KOH, pois evitam a formação de água, assegurando que o processo de transesterificação permaneça anidro tanto quanto possível e resultando em uma fração glicerínica de maior pureza, ao final da reação (KNOTHE *et al.*, 2006; MENEGHETTI *et al.*, 2006a,b).

Na produção de biodiesel por transesterificação, um triacilglicerol reage com um álcool mono-hidroxilado de cadeia curta na presença de um ácido ou de uma base (Figura 4). Esta reação é composta de três etapas consecutivas e reversíveis, nas quais são formados diacilgliceróis, monoacilgliceróis, monoésteres e glicerol, consecutivamente.

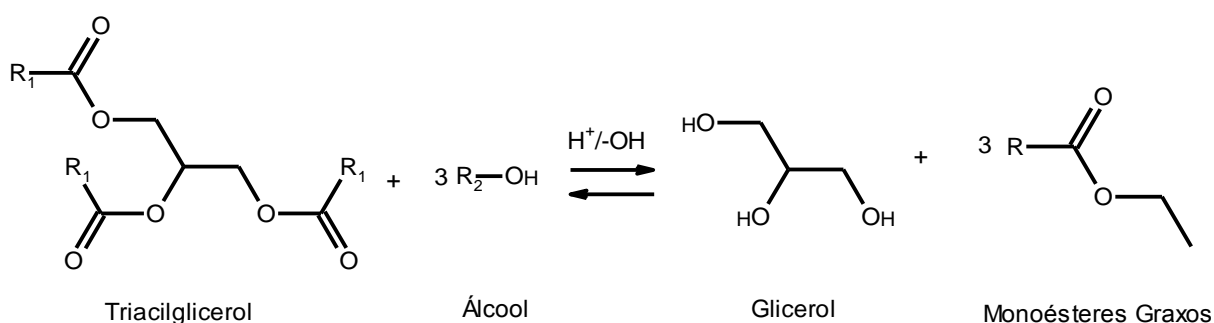


Figura 3. Reação de da transesterificação de triacilgliceróis, em que R_1 representa a cadeia carbônica dos ácidos graxos e R_2 é o radical alquil do álcool utilizado.

Apesar da estequiometria geral da equação requerer três mols do monoálcool para cada mol de triacilglicerol, as reações exigem um excesso de álcool para promover o deslocamento químico em favor da formação dos monoésteres e consequente aumento no rendimento (SUAREZ *et al.*, 2007). Esta reação é rápida e ocorre essencialmente a partir da mistura otimizada entre os reagentes, desde que sejam fornecidas condições apropriadas de temperatura e de pressão. Entretanto, a presença de um catalisador (ácido ou básico) acelera consideravelmente o processo

(SCHUCHARDT *et al.* 1998). A Figura 4 demonstra o mecanismo de ação destes catalisadores, onde uma base B reage com o álcool utilizado como agente de transesterificação, produzindo o ácido conjugado BH^+ e um alcóxido nucleófilo que ataca o carbono da carbonila do triacilglicerol. O intermediário tetraédrico gerado elimina uma molécula de monoéster e também outro íon alcóxido, que se combina com o ácido BH^+ , produzindo um diacilglicerol e regenerando a base B (SCHUCHARDT *et al.*, 1998; ZAGONEL, 2000; MEHER, *et al.* 2006). Por outro lado, a composição do sistema no equilíbrio pode ser influenciada por diversos fatores, tais como a pureza dos reagentes, a razão molar e a temperatura de reação, que atuam isoladamente ou em conjunto, assim como o tipo de catalisador, que acaba por influenciar na velocidade da reação (SCHUCHARDT *et al.* 1998; CORDEIRO *et al.*, 2010; MEHER *et al.*, 2006). Porém, conversões totais são literalmente impraticáveis em uma única etapa reacional, pois, além de ser uma reação reversível, tem-se a ocorrência de reações secundárias como a saponificação. Para limitar a presença de triacilgliceróis não reagidos, muitos processos recorrem à condução da reação em duas etapas sequenciais, que garantem taxas superiores a 98 % (RAMOS *et al.*, 2003; KUCEK *et al.*, 2007).

Mendonça *et al.* (2011), otimizaram a metanólise de sebo bovino por meio de uma combinação entre um modelo fatorial completo e a matriz de Doehlert, considerando como variáveis a temperatura, o tempo de reação, a concentração de catalisador e a razão molar metanol:óleo (RM_{AO}). Sob condições otimizadas de reação, foram obtidos rendimentos de até 88,4 % de um produto com uma pureza de 99,4 % em condições de reacionais envolvendo RM_{AO} de 7,5:1, concentração de catalisador de 1,5 % (m/m) e 20 min de reação. Segundo os autores, o produto também atendeu parcialmente aos requisitos da Resolução n.º 07 da ANP, publicada em 20 de março de 2008, com excessão de sua densidade.

A utilização de catalisadores alcalinos na transesterificação de óleos ácidos residuais ou de óleos utilizados na cocção de alimentos é um tanto limitada, pois os ácidos graxos livres reagem com os catalisadores alcalinos mais comuns (NaOH, KOH, e CH_3ONa), produzindo sabão e reduzindo a eficiência do catalisador. O sabão provoca um aumento na viscosidade, levando à formação de emulsões que reduzem a produção de ésteres e tornam difícil a separação da glicerina (RAMOS *et al.*, 2003; ENWEREREMADU e MBARAWA, 2009). A presença de calor e água também acelera a hidrólise de ésteres graxos, aumentando, assim, o teor de ácidos graxos livres no

meio. Portanto, altos teores de água e de ácidos graxos livres têm efeitos negativos sobre reações de esterificação e de transesterificação, interferindo também na separação de fases entre os ésteres e a glicerina (KUČEK, 2007).

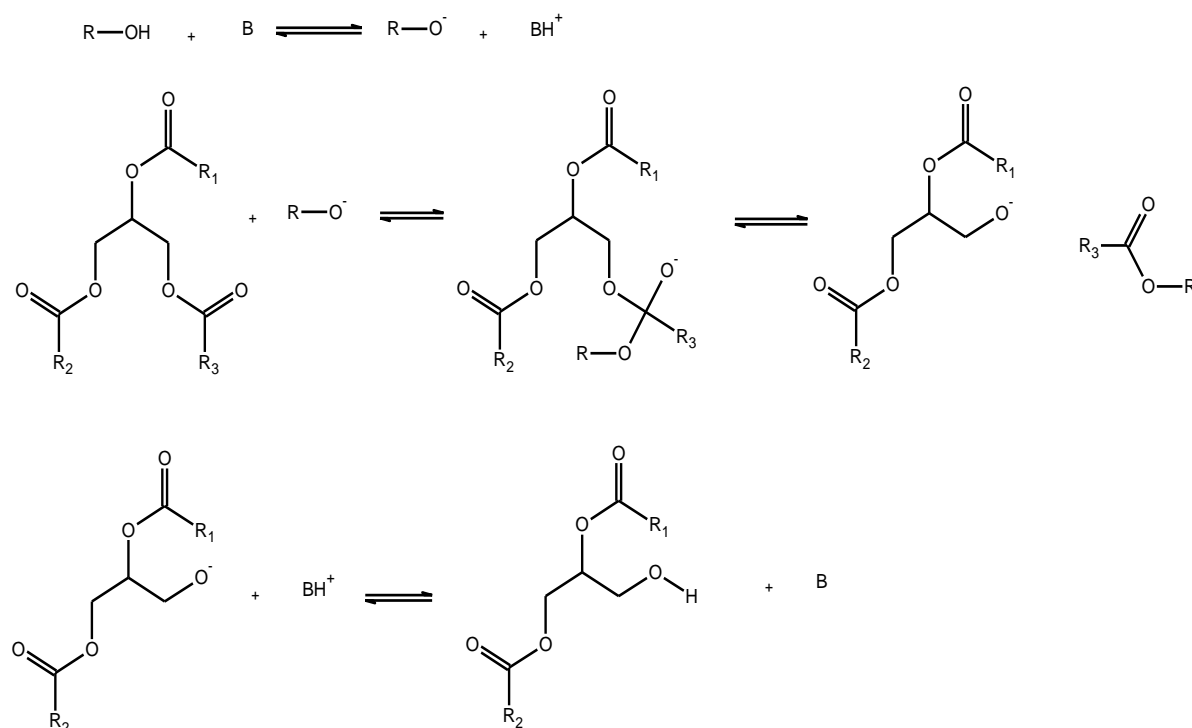


Figura 4. Mecanismo de transesterificação de triacilgliceróis em meio alcalino (Schuchardt *et al.*, 1998).

A transesterificação de óleos vegetais também pode ocorrer utilizando catalisadores ácidos inorgânicos ou orgânicos, como os ácidos sulfúrico, clorídrico e fosfórico e os ácidos sulfônicos (ENWEREREMADU e MBARAWA, 2009). O mecanismo desta reação pode ser visualizado na Figura 5, no qual ocorre a protonação do grupo carbonila do éster leva à formação do carbocátion II que, posteriormente, sofre o ataque nucleofílico do álcool, produzindo o intermediário tetraédrico III que, por sua vez, elimina a glicerina para a formação do éster IV e regenera o catalisador H^+ , podendo também ocorrer a formação de ácido carboxílico através da reação do carbocátion II com a água presente no meio de reação (Figura 5). Devido a isto, a catálise ácida deve ser realizada na ausência de água para evitar a formação competitiva entre ácidos carboxílicos e monoésteres alquílicos (SCHUCHARDT *et al.*, 1998).

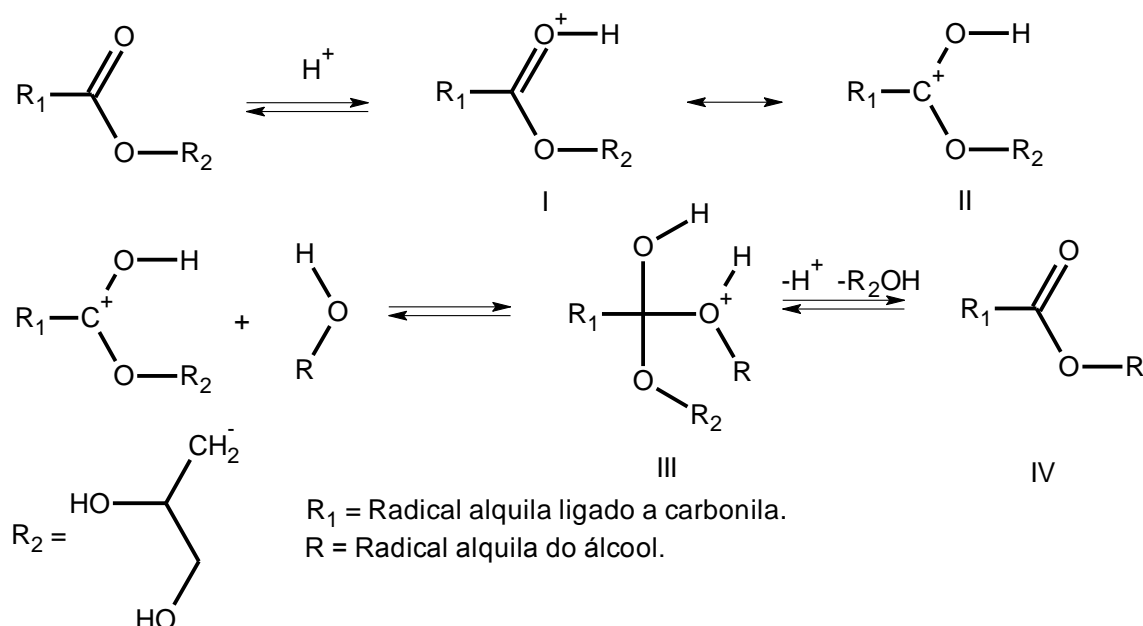


Figura 5. Mecanismo de transesterificação em meio ácido (SCHUCHARDT *et al.*, 1998).

Embora os catalisadores ácidos forneçam excelentes conversões de óleos vegetais em monoésteres alquílicos, a reação é lenta, exige altas temperaturas, elevadas razões molares e mais de 2 h para conversão completa (ENWEREMADU e MBARAWA, 2009). Em contrapartida, o emprego de ácidos de Brønsted-Lowry como catalisadores pode trazer vantagens como método de pré-tratamento para óleos ácidos, reduzindo o seu teor de ácidos graxos livres e possibilitando a utilização de um catalisador alcalino convencional (CANACKI e GERPEN, 1999).

Se o percentual de acidez contida no óleo vegetal for superior a 2,5 %, é necessário um pré-tratamento para reduzir o teor de AGLs. No entanto, se o índice de acidez da matéria-prima for muito elevado, a etapa de pré-tratamento por esterificação pode não reduzir esta acidez de maneira eficiente devido ao alto teor de água produzida durante a reação. Neste caso, é necessário um número maior de etapas de pré-esterificação, sendo necessário a remoção da água sempre antes do próximo ciclo catalítico (LEUNG *et al.*, 2010).

1.2.2. Síntese de biodiesel em meio homogêneo por esterificação

A produção de monoésteres graxos (biodiesel) também pode ser conduzida mediante a esterificação de ácidos graxos livres. A esterificação é uma reação química reversível na qual um ácido carboxílico reage com um álcool produzindo um mol de éster e um mol de água. A reação é geralmente endotérmica e pode ser acelerada pela presença de um catalisador ácido em condições experimentais adequadas, de modo a favorecer a reação direta (esterificação), porém, a reação inversa (hidrólise do éster) também ocorre e deve ser minimizada.

Na reação direta o ácido carboxílico é inicialmente protonado por um ácido de Brønsted, facilitando o ataque nucleofílico do álcool à carbonila e formando um intermediário tetraédrico que sofre um rearranjo, seguido da perda de uma molécula de água. Posteriormente, ocorre a formação de uma molécula de éster e da regeneração do catalisador H^+ (Figura 6), onde R e R_1 representam, respectivamente, as cadeias carbônicas hidrofóbicas do ácido graxo e do álcool.

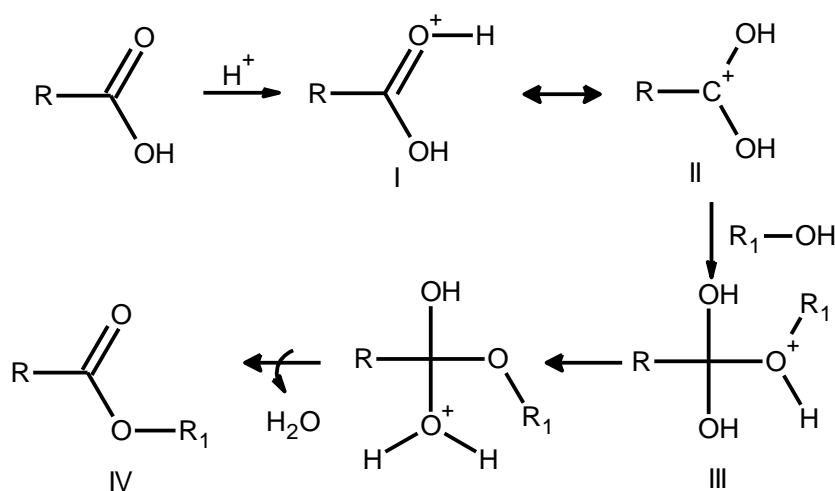


Figura 6. Mecanismo de esterificação de ácidos graxos livres (SMITH e MARCH, 2007).

Estudos cinéticos da esterificação metílica de ácidos graxos livres de *tall oil* comercial, utilizando ácido sulfúrico como catalisador, mostraram que o equilíbrio do sistema pode ser atingido em menos de 1 h de reação, variando-se adequadamente as condições experimentais (PISARELLO *et al.*, 2007). Por outro lado, catalisadores

ácidos residuais podem trazer problemas de corrosão para o motor, atacando as suas partes metálicas e, por isso, devem ser sempre eliminados completamente (KNOTHE *et al.*, 2006).

O desenvolvimento de novas rotas para a síntese do biodiesel tem sido uma prioridade nestas últimas décadas e isto se deve à necessidade de se buscar técnicas rápidas e eficientes para se evitar reações competitivas aos processos de conversão por esterificação ou transesterificação.

1.2.3. Síntese de biodiesel em meio heterogêneo

O emprego de catalisadores heterogêneos na síntese de monoésteres graxos (biodiesel) se dá com vantagens técnicas e ambientais em relação à catálise em meio homogêneo, no que diz respeito ao manuseio dos materiais, à geração de produtos mais puros (monoésteres e glicerina) e à possibilidade de reutilização do catalisador sólido, o que reduz substancialmente a geração de resíduos e/ou efluentes de processo, além de não gerar corrosão nas paredes internas dos reatores, como ocorre quando são utilizados catalisadores ácidos, como os ácidos clorídrico, sulfúrico e sulfônico (CORDEIRO *et al.*, 2011, SILVA, *et al.*, 2010; BRUGNAGO *et al.*, 2010).

Muitas classes de compostos químicos têm sido testadas como catalisadores heterogêneos para a produção de biodiesel, seja por processos de esterificação ou de transesterificação. Entre estes estão as zeólitas (ARANDA *et al.*, 2009; SATHYASELVABALA *et al.*, 2011), que são muito utilizadas na indústria petroquímica, além de materiais como resinas de troca iônica (SOLDI *et al.*, 2009; FENG *et al.*, 2010; MARCHETTI *et al.*, 2010), óxidos (YANG e XIE, 2007; YOO *et al.*, 2010; WEN *et al.*, 2010), líquidos iônicos (SILVEIRA NETO *et al.*, 2007; ZHANG *et al.*, 2009), complexos orgânicos (ABREU *et al.*, 2004; BRITO *et al.*, 2008, MENDONÇA *et al.*, 2009), sais (BASTOS *et al.* 2008), dentre outros. É importante salientar que muitas destas tecnologias (síntese de monoésteres em meio heterogêneo) ainda se encontram em seus estágios iniciais de desenvolvimento e vários catalisadores, propostos na literatura como verdadeiramente heterogêneos, sofrem modificações químicas durante a reação ou simplesmente lixiviam com muita facilidade, comprometendo o reuso do material e a reciclagem das espécies

catalíticas, assim como a eventual caracterização do processo como efetivamente heterogêneo (WEN *et al.*, 2010; YOO *et al.*, 2010).

Yoo *et al.* (2010), analisaram a síntese de monoésteres em meio supercrítico e subcrítico com óleo de canola refinado, empregando catálise mediada por óxidos metálicos. A transesterificação foi investigada com os óxidos metálicos SrO, CaO, ZnO, TiO₂ e ZrO₂ para determinar o catalisador heterogêneo mais eficiente, com a maior atividade catalítica e mínima perda mássica causada por lixiviação. SrO e CaO foram lixiviados no procedimento de alcoólise, sendo transformados em metóxido de estrôncio e de cálcio, respectivamente. Já os óxidos de titânio, zircônio e zinco mantiveram suas estruturas, segundo análises por difração de raios X (XRD). O óxido de zinco (ZnO) foi o catalisador que apresentou os melhores resultados na transesterificação do óleo de colza, devido à sua alta atividade e perda mínima de massa em metanol supercrítico, caracterizando baixas concentrações de zinco na fase etílica (2,67 mg.kg⁻¹) e ausência de zinco na fração glicerínica. As condições ótimas da metanólise envolveram RM_{AO} de 40:1 na presença de 1,0 % (m/m) de ZnO, por um tempo de reação de 10 min e temperatura equivalente a 250 °C (pressão de 105 bar), o que levou a uma conversão de aproximadamente 95 %.

Bastos *et al.* (2008), investigaram o sal molibdato de sódio anidro (Na₂MoO₄) como catalisador na metanólise dos óleos de soja refinado, degomado e empregado na fritura de alimentos. Para o óleo de soja refinado, foram obtidos rendimentos de 96,8 % com RM_{AO} de 54:1, 5,0 % de catalisador em relação à massa de óleo e 3,5 h de reação sob refluxo de metanol (65 °C). Com os óleos degomados e de fritura, nas mesmas condições e por 8 h de reação, foram obtidos rendimentos de 92,6 e 94,6 %, respectivamente.

O sólido bismutato de sódio (NaBiO₃.2H₂O), bem como os sólidos resultantes do seu aquecimento a 280 °C (NaBiO₃) ou a 500 °C (Bi₂O₃/Na₂O), mostraram-se ativos como catalisadores para reações de transesterificação metílica de óleo de soja refinado. No entanto, a lixiviação do sódio fez com o sólido fosse desativado já no primeiro ciclo reacional, sendo que a formação de metóxido de sódio (NaOCH₃) foi considerada responsável pela atividade catalítica observada, caracterizando, assim, a reação como um processo de catálise homogênea (SILVA, 2009; SILVA *et al.*, 2011).

O óxido de bismuto (Bi₂O₃) foi testado na alcoólise dos óleos de soja e de palma refinados sob as condições de RM álcool:óleo de 96:1, 10 % de Bi₂O₃ em

relação à massa de óleo, 500 rpm, 10 bar e 140 °C por 2 h. Os produtos destas reações foram analisados por cromatografia em camada delgada (CCD), não sendo evidenciado nenhum traço de conversão. Após as reações, o Bi_2O_3 foi analisado por XRD e seu difratograma não apresentou nenhuma mudança em relação ao do sólido que iniciou a reação. Diferentemente de outros óxidos descritos na literatura, o óxido de bismuto não apresentou atividade catalítica mensurável na alcoólise dos óleos refinados de soja e palma, o que motivou a sua investigação em reações de esterificação metílica dos ácidos láurico, esteárico e uma mistura complexa de ácidos graxos (SILVA, 2009; SILVA *et al.*, 2011).

Em todos os experimentos de esterificação com o Bi_2O_3 , independentemente do ácido graxo utilizado, foram constatadas mudanças estruturais no Bi_2O_3 que levaram à formação de carboxilatos de bismuto, sendo a estes atribuída a real atividade catalítica observada. Quando utilizado o ácido láurico, as melhores taxas de conversão ocorreram em 2 h de reação a 140 °C, 500 rpm, razão molar metanol:ácido graxo (RM_{AG}) de 6:1, 7,5 bar e 10 % em massa de Bi_2O_3 , resultando um teor de éster de 92,45 %, sendo que o sólido recuperado foi o laurato de bismuto (SILVA, 2009).

Existem poucos registros na literatura sobre sistemas catalíticos, particularmente heterogêneos, que são capazes de realizar as reações de esterificação e transesterificação simultaneamente. Como este projeto limita-se ao desenvolvimento de alternativas para atender a este objetivo, a revisão bibliográfica aqui apresentada foi orientada principalmente a estes sistemas catalíticos em específico.

Soldi *et al.* (2009), trabalharam com polímeros sulfonados (SPS) que foram sintetizados a partir de poliestireno linear (PS), levando a espécies cataliticamente ativas, com graus de sulfonação entre 5,0 e 6,2 mmol de SO_3H por grama de polímero seco, e estabilidade térmica até temperaturas de 240 °C, conforme demonstrado por análise termogravimétrica. As reações foram realizadas com óleo de soja refinado e sebo bovino de alta acidez (56 mg KOH/g de óleo), empregando etanol e metanol como agentes acilantes. Os experimentos foram todos conduzidos com uma percentagem de catalisador igual a 20 mol % de grupos sulfônicos (presentes no SPS) em relação à massa de material graxo empregado no processo. Os melhores resultados para a metanólise do óleo de soja foram obtidos em uma razão molar de 100:1 a 64 °C em um tempo de 18 h, demonstrando que a conversão

em ésteres metílicos foi fortemente influenciada pelo tempo de reação e pela temperatura (KUCEK *et al.*, 2007; DOMINGOS *et al.*, 2008). Quando utilizado etanol anidro nas mesmas condições descritas acima, conversões em ésteres de até 85% foram obtidas, mas o emprego de etanol 98 % (contendo 2 % de água) reduziu a conversão para 80 %. Vale ressaltar que, ao ser realizada esta última reação com sebo bovino de alta acidez, que houve uma queda ainda maior na conversão para 70 %, demonstrando o potencial deste catalisador frente às reações de esterificação e transesterificação simultâneas. Tal reatividade foi atribuída ao número de sítios ativos sulfonados presentes na resina e às suas características gelulares, que propiciaram melhor transferência de massas durante a reação e um maior aproveitamento dos sítios ácidos de Bronsted, resultando em um catalisador mais eficiente do que materiais análogos já descritos na literatura (REZENDE *et al.*, 2005; REIS *et al.*, 2005; REZENDE *et al.*, 2008).

Yan *et al.* (2009), desenvolveram uma série de catalisadores heterogêneos de óxidos mistos de zinco (ZnO) e de lantânio (LaO), sobre os quais foram investigados diversos parâmetros como a proporção dos óxidos utilizados, o teor de ácidos graxos livres presentes na matéria-prima, a RM_{AO} e a temperatura de reação. O aumento da temperatura e da RM_{AO} implicaram em maiores conversões nas reações de esterificação e transesterificação simultâneas, partindo-se de óleos não refinados ou de resíduos do refino de óleos vegetais. Neste trabalho, também foi comprovada a forte interação entre o zinco e o lantânio, que foi maximizada para uma relação entre os elementos de 3:1 (Zn:La), a qual mostrou a melhor atividade catalítica. O ZnO foi mais ativo para a esterificação e o LaO, para a transesterificação, fato este associado às diferenças de basicidade, levando em consideração que o LaO é mais básico que o ZnO e, portanto, mais eficiente para a transesterificação. Os melhores rendimentos em ésteres metílicos, acima de 96 %, foram obtidos em temperaturas superiores a 190 °C por 3 h de reação, utilizando óleos de palma e de soja não refinados, óleo utilizado na cocção de alimentos e óleo de soja refinado com adição de 5 % de água e 5 % de ácido oléico.

O óleo da pimenta vermelha chinesa (*Zanthoxylum bungeanum*), contendo altos teores de ácidos graxos livres, foi submetido à esterificação catalisada por sulfato férrico seguido por transesterificação com óxido de cálcio (CaO). A acidez do óleo foi reduzida a menos de 2 mgKOH.g⁻¹ de amostra em uma única etapa de reação, empregando RM_{AG} (metanol:ácido graxo) de 41:1 e 9,7 % (m/m) de sulfato

férrico a 95 °C por 2 h. A metodologia utilizada na otimização da transesterificação, utilizando CaO como catalisador, foi a de superfície de resposta (SDR), para a qual foi necessária a obtenção de uma equação polinomial quadrática para avaliar a conversão em monoésteres. O modelo foi validado por análise de regressão múltipla e a condição ideal de transesterificação foi definida em RM_{AO} de 11,69:1 e 2,52 % (m/m) de catalisador por 2,45 h, condição em que a conversão em monoésteres ultrapassou 96 %. Segundo os autores, este estudo forneceu um método prático para a produção de biodiesel a partir de matérias-primas brutas com elevados teores de ácidos graxos, proporcionando elevadas taxas de conversão, menor corrosão, menor toxicidade e, como consequência, menores problemas ambientais (ZHANG, 2010).

Lou *et al.* (2008), utilizaram o produto da pirólise de diferentes carboidratos para o desenvolvimento de catalisadores sulfonados que foram empregados na metanólise de óleos residuais com 27,8 % de acidez como matéria-prima. Os catalisadores foram preparados pelo tratamento térmico de D-glucose, sacarose, celulose e amido que, por sulfonação, forneceram materiais com as seguintes composições químicas: $CH_{1,14}O_{0,39}S_{0,030}$, $CH_{1,06}O_{0,30}S_{0,029}$, $CH_{1,01}O_{0,28}S_{0,031}$ e $CH_{0,85}O_{0,23}S_{0,032}$, respectivamente. Quando as reações foram conduzidas com RM_{AO} de 20:1 a 80 °C, 500 rpm e 10 % de catalisador, rendimentos da ordem de 80 % foram obtidos em intervalos que variaram de 8 a 12 h de reação, independentemente do tipo de catalisador. Entretanto, rendimentos da ordem de 92 % foram atingidos quando o produto derivado do amido foi utilizado em RM_{AO} de 30:1 e 10 % de catalisador a 80 °C por 8 h. Nos testes de reuso com o material derivado do amido, foi possível a realização de 50 ciclos de reação sem perda expressiva da atividade catalítica.

Jacobson *et al.* (2008), utilizaram o estearato de zinco imobilizado em sílica como catalisador heterogêneo para a alcoólise de óleo de fritura. O óleo utilizado apresentou uma acidez de 15 % em ácidos graxos livres, o que possibilitou avaliar a reação de esterificação concomitantemente à de transesterificação. O ponto de maior conversão da metanólise (98 %) foi a 200°C, sob uma pressão de N_2 de 40 bar, RM_{AG} de 18:1 (ou então, RM_{AO} de 54:1), 3 % de catalisador em relação à massa de material graxo e 10 h de reação. O catalisador pode ser reciclado e utilizado por diversas vezes sem perda de atividade.

Suarez *et al.* (2010), utilizaram óxido de cádmio (CdO) em reações de esterificação de ácidos graxos oriundos do óleo de soja e de transesterificação do óleo de soja refinado (OSR), sendo o óxido de cádmio ativo para ambas. Os melhores resultados foram obtidos a 200 °C e RM material graxo:metanol:catalisador de aproximadamente 1:32:0,14. Nestas condições experimentais, a conversão atingiu aproximadamente 90 % para a esterificação e 75 % para a transesterificação em um tempo de 2 h. Este catalisador foi ainda testado frente a uma amostra real de óleo da polpa de macaúba contendo uma acidez de 66 %, o que tornou possível a avaliação simultânea de sua atividade em reações de esterificação e transesterificação. Os experimentos foram realizados em duas etapas sequenciais empregando uma razão molar óleo de macaúba:metanol:catalisador de 1:32:0,14 a 200 °C por 2 h, que tornou possível obter conversões em monoésteres da ordem de 71 % para a primeira etapa e 98 % para a segunda etapa de reação.

1.2.4. Vantagens e desvantagens na síntese de ésteres metílicos e etílicos

O metanol é o álcool mais utilizado em todo o mundo para a produção de biodiesel, sendo atualmente utilizado em 95 % da produção brasileira devido ao seu menor custo e facilidades no processo de conversão (SILVA, 2009). No entanto, a formação de ésteres etílicos é ambientalmente mais atraente porque o etanol é produzido majoritariamente a partir de recursos renováveis. Em contrapartida, é importante reconhecer que o metanol também pode ser obtido através de recursos naturais, embora por processos significativamente mais complexos.

De uma forma geral, a reatividade dos álcoois varia segundo o tipo de álcool, sendo maior nos alcoóis primários, seguido dos secundários e depois pelos terciários. Outros problemas encontrados com álcoois estão relacionados com impedimento estereo e a proximidade das hidroxilas. Quanto mais ramificada for a cadeia carbônica e mais próximas estiverem as hidroxilas no álcool, mais lento será o processo e menor a conversão (KULKARNI *et al.*, 2007).

O metanol é apresenta maior reatividade química que o etanol e o motivo disto reside no fato de a cinética de etanólise ser mais lenta, já que o ânion metóxido é mais reativo que o ânion etóxido. O metanol é mais polar do que o etanol e isto faz com que o alcóxido a ele associado tenha maior poder nucleofílico. Na transesterificação alcalina, o ânion alcóxido ataca o átomo de carbono da carbonila da

molécula de triacilglicerol para formar o intermediário tetraédrico na primeira etapa da reação, sendo este o passo determinante para definir a velocidade da reação (REEVE *et al.*, 1987; ARANDA *et al.*, 2008). Por outro lado, o etanol é mais miscível em óleos e gorduras do que o metanol e isto pode causar problemas na separação de fases, caso as condições de reação para cada tipo de matéria-prima não tenham sido apropriadamente otimizadas (MEHER *et al.*, 2006; BOOCOOCK *et al.*, 1996).

Reações de transesterificação do óleo de mamona com etanol e metanol foram estudadas na presença de vários sistemas catalíticos, dentre os quais KOH, NaOH e KOCH_3 , sendo constatado que a natureza do álcool não influenciou o rendimento da reação. Em contrapartida, o tempo de reação, necessário para a metanólise atingir o equilíbrio, foi comparativamente inferior em todas as condições testadas. Neste estudo, o desempenho catalítico dos alcóxidos foi bastante superior aos seus respectivos hidróxidos, provavelmente devido à formação de água durante a geração do alcóxido *in situ* (MENEGETTI *et al.*, 2006).

Kulkarni *et al.* (2007), realizaram estudos cinéticos de comparação entre a metanólise e a etanólise de óleo de canola a 25 °C por 40 min, mantendo fixa a RM_{AO} em 6:1 e utilizando KOH como precursor catalítico. O emprego de misturas metanol/etanol propiciaram conversões superiores às situações em que tanto metanol quanto etanol foram utilizados de forma isolada e isto foi atribuído ao sinergismo entre a maior reatividade do metóxido e a maior miscibilidade do etanol no meio. Quando comparadas a metanólise e a etanólise, nas mesmas razões molares iguais, a formação de ésteres etílicos foi menor que a de ésteres metílicos. A medida em que a razão molar metanol:etanol foi aumentada para 5:1, houve uma diminuição bastante pronunciada na taxa de formação de ésteres etílicos.

Kim *et al.* (2010), realizaram uma comparação da síntese de monoésteres utilizando metanol, etanol e uma mistura metanol/etanol, empregando catálise homogênea ($\text{CH}_3\text{O}^-\text{Na}^+$ e $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}^-\text{Na}^+$) e heterogênea (resina trocadora de aniões e o óxido misto $\text{CaO-La}_2\text{O}_3$). No caso da resina trocadora de aniões e dos catalisadores $\text{CaO-La}_2\text{O}_3$, diferenças significativas nas taxas de conversão entre a metanólise e a etanólise foram observadas. A taxa de formação dos ésteres metílicos, utilizando $\text{CaO-La}_2\text{O}_3$, foi maior do que a de ésteres etílicos devido a fenômenos de impedimento estéreo. Por outro lado, no caso da resina trocadora de aniões, a taxa de conversão do éster etílico foi maior do que a de ésteres metílicos e isto foi atribuído à imiscibilidade do metanol, que é menos solúvel no óleo do que o

etanol. Quando a transesterificação do óleo de soja foi realizada com a mistura equimolar de etanol e metanol, a razão da conversão metílica sobre a etílica foi favorável ao metanol nos primeiros 30 min, correspondendo a 2,6 para o catalisador homogêneo (0,3 % CH_3ONa) e 3,4 para o heterogêneo ($\text{CaO-La}_2\text{O}_3$). Essas diferenças na seletividade foram atribuídas novamente à maior reatividade do metóxido, mas, em meio heterogêneo, a menor conversão relativa ao etanol foi atribuída ao efeito estérico imposto ao etóxido.

Devido às limitações dos catalisadores homogêneos, a exemplo da baixa tolerância à impurezas (ácidos graxos livres e água), principalmente em meio etílico, surge como alternativa a síntese em meio supercrítico, cujos procedimentos podem ser catalíticos ou não-catalíticos. A possibilidade da ausência de catalisadores torna o processo relativamente simples em termos de separação e purificação dos produtos. No entanto, temperaturas e pressões bastante elevadas são necessárias para se obter elevados rendimentos.

Tan *et al.* (2010), abordaram a otimização da reação não-catalítica do óleo de palma com metanol supercrítico, através da metodologia de superfície de resposta, e compararam os seus resultados com a literatura pertinente ao uso de etanol supercrítico a fim de investigar o efeito do tipo de álcool na reação. Variáveis como tempo de reação, temperatura e a RM_{AO} foram otimizados para obter rendimentos ótimos na síntese do biodiesel. Os resultados obtidos a partir destes estudos mostraram que a reação com metanol supercrítico pode alcançar rendimento ótimo (81,5 %) em um tempo relativamente curto (16 min), em comparação ao etanol supercrítico (79,2 % em 29 min) e, em relação à temperatura, o ponto ótimo do metanol foi de 372 °C em RM_{AO} de 40:1, enquanto que o etanol requereu 349 °C e uma RM_{AO} de 33:1.

1.3. PROPRIEDADES QUÍMICAS E ESTRUTURAIS DE CARBOXILATOS METÁLICOS

Os carboxilatos metálicos também são conhecidos como sabões metálicos ou sais de ácidos graxos. Os compostos mais comuns possuem metais di ou trivalentes em suas estruturas e os métodos de preparação mais comuns são o processo de fusão e de precipitação, além da síntese hidrotermal (WANJUN e DONGHUA, 2008).

A coordenação do carboxilato ao íon metálico pode ser monodentado, bidentado ou em forma de ponte, cuja conformação pode determinar a estrutura cristalina do composto. Os resultados apresentados por Berkesi *et al.* (1995) confirmaram que a interação entre as cadeias alquil dos grupos carboxilato é o principal fator que colabora para com a formação dos carboxilatos lamelares de zinco. A extensão dessa interação determina a estrutura e a coordenação dos grupos carboxilato para os íons de zinco (WANJUN e DONGHUA, 2008; BERKESI *et al.*, 1995).

Os carboxilatos de zinco (II), obtidos de cadeias saturadas de ácidos carboxílicos, obedecem à fórmula $\text{Zn}(\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{COO})_2$. Nestes compostos, o zinco ocupa o centro de um tetraedro regular, coordenando com dois grupos carboxilato em forma de ponte entre os centros metálicos, existindo apenas interações fracas de van der Waals entre as cadeias dos carboxilatos, conforme Figura 7 (NIELSEN *et al.*, 2008). Na estrutura do octanoato de zinco, que é similar à do laurato de zinco (LZ) (vide Figura 8) e cuja atividade catalítica foi testada neste trabalho, existe uma inclinação de 28° entre estas cadeias, que se deve ao fato de que todas as cadeias carbônicas saturadas ligadas ao átomo de zinco se encontram em conformação *all-trans* (BARMAN e VASUDEVAN, 2006).

A forma como a cadeia carbônica se organiza nesses compostos influencia diretamente as características de solubilidade em solventes orgânicos, ponto de fusão e estabilidade dos carboxilatos metálicos. Neste sentido, cadeias insaturadas e/ou ramificadas podem conferir uma menor cristalinidade aos compostos (BARMAN e VASUDEVAN, 2007).

A presença de metais na estrutura desses catalisadores lamelares, que atuam como sítios ativos nas reações, recebem destaque ainda maior quando avaliada a estrutura dos cristais, visto que os mesmos possuem dimensões reduzidas e lamelas individuais com as mesmas características do cristal estendido, o que não ocorre com os materiais não lamelares (Figura 7). Esse efeito possibilita a obtenção de materiais de altíssima área superficial, o que permite a maximização da atuação dos metais, principalmente após processos de delaminação, de esfoliação ou ainda de fusão/reestruturação, como é o caso dos catalisadores lamelares (NIELSEN, 2007).

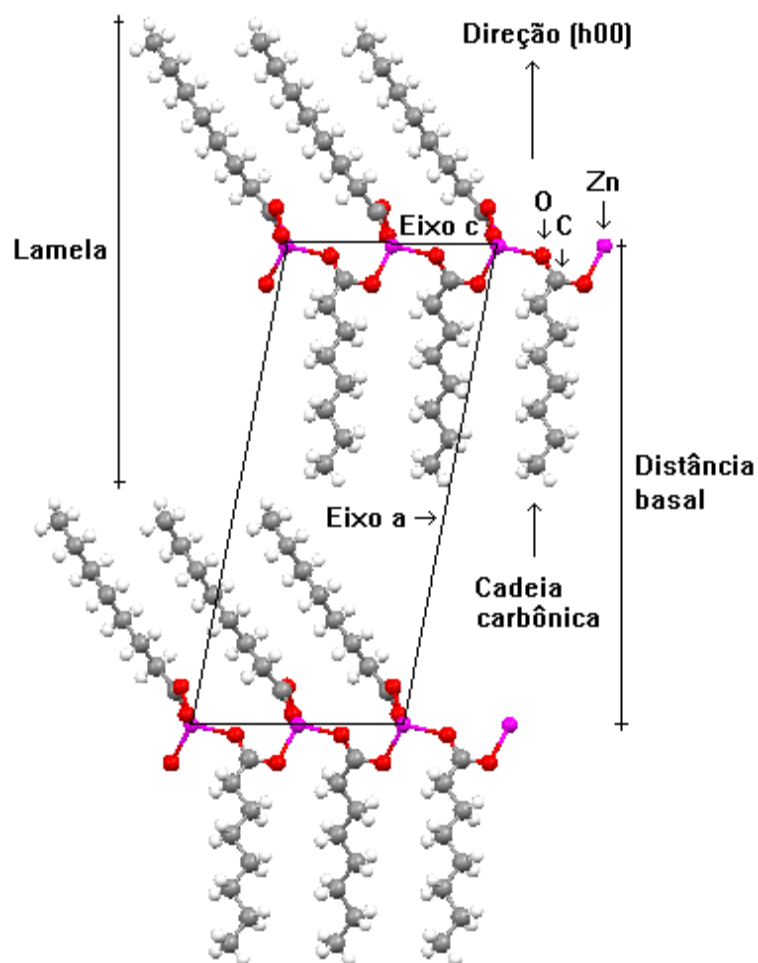


Figura 7. Estrutura do octanoato de zinco anidro (Fonte: MARUYAMA, 2010).

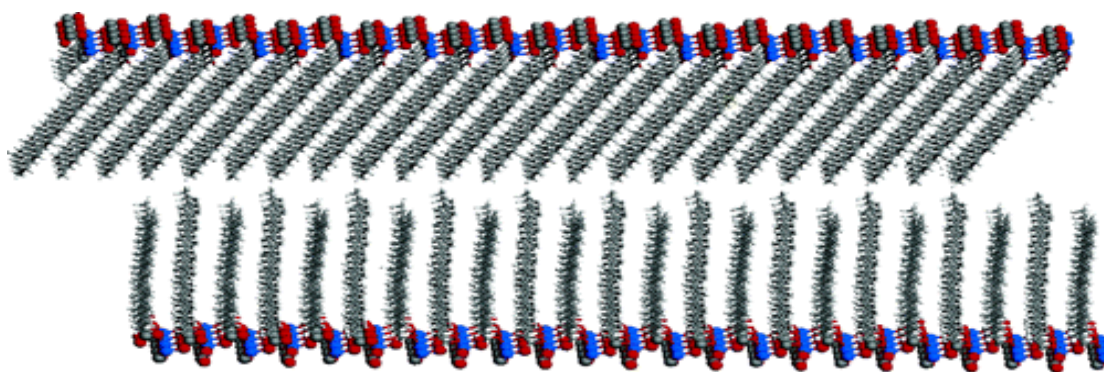


Figura 8. Estrutura lamelar do octanoato de zinco.

2. OBJETIVOS

2.1.OBJETIVO GERAL

Otimizar a produção de monoésteres alquílicos a partir de óleo de palma acidificado através de reações simultâneas de esterificação e transesterificação.

2.2.OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- I. Caracterizar as propriedades físico-químicas das amostras de ácidos graxos e do óleo de palma utilizado na síntese dos monoésteres graxos;
- II. Sintetizar o laurato de zinco por co-precipitação e caracterizá-lo por análises de espectroscopia vibracional no infravermelho (FTIR), difratometria de raios X de pó (XRD) e termogravimetria (TGA/DTA);
- III. Testar a atividade catalítica de carboxilatos lamelares em reações simultâneas de esterificação e transesterificação, empregando (m)etanol e óleo de palma acidificado com uma mistura complexa de ácidos graxos;
- IV. Otimizar as reações de transesterificação e esterificação simultâneas baseadas em planejamentos experimentais 2^2 , tendo como variáveis a quantidade de catalisador e a razão molar empregada utilizando metanol e óleo de palma acidificado como reagentes;
- V. Verificar o efeito da água sobre processo de conversão, utilizando metanol ou etanol e óleo de palma acidificado como reagentes;
- VI. Caracterizar a glicerina obtida como co-produto do processo de transesterificação, empregando óleo de palma acidificado;
- VII. Caracterizar os catalisadores antes e após a sua utilização nas reações de transesterificação e esterificação simultâneas, por meio de análises de FTIR, XRD, TG/DTA.

3. MATERIAL E MÉTODOS

3.1. Materiais

Os monoésteres graxos foram produzidos a partir de óleo de palma refinado (OPR, Agropalma, PA) que, depois foi enriquecido com uma mistura rica em ácidos graxos majoritariamente insaturados (MAGI - Labsynth, Diadema, SP). Os outros reagentes (ácido láurico, metanol, etanol, solventes, entre outros) foram utilizados em grau analítico, sem qualquer tratamento prévio.

3.2. Síntese e caracterização do laurato de zinco

3.2.1. Síntese do laurato de zinco

O laurato de zinco (LZ) utilizado nas reações foi sintetizado conforme Barman e Vasudevan (2006) pela neutralização do ácido láurico com solução de hidróxido de sódio em etanol, em proporção estequiométrica. Após este processo, foi adicionada, ao sistema, uma solução aquosa de cloreto de zinco, também em quantidade estequiométrica, para precipitação do LZ. O sólido obtido foi lavado exaustivamente com etanol e água e seco em estufa a 70 °C até peso constante. Após a síntese o sólido obtido foi caracterizado por XRD, FTIR e TG/DTA.

3.2.2. Caracterização dos carboxilatos antes e após as reações por difratometria de raios X de pó

As análises por difratometria de raios X de pó (XRD) foram realizadas em difratômetro Shimadzu® XRD-6000 (Tóquio, Japão), em modo de reflexão, com radiação $\text{CuK}\alpha$ (40kV e 30mA) de 0,15418 nm (λ) no intervalo de 3 a 60° de 2θ e passo de 2°. min^{-1} . Estes limites foram escolhidos para evitar eventuais danos no aparelho, já que, abaixo que 3°, existe a possibilidade da incidência direta do feixe de alta energia no sensor do difratômetro utilizado, diminuindo a sua vida útil ou eventualmente danificando-o. Além disso, análises prévias revelaram que, acima de

50°, não existe nenhum pico de interesse que possa servir para indexar os sólidos em estudo.

As distâncias interplanares basais, constantes nos difratogramas de raios X, foram obtidas de acordo com a Lei de Bragg (Equação 1),

$$2d \sin \theta = m\lambda \quad \text{Equação 1}$$

onde m é um número inteiro (e.g., 1, 2, 3,...), d é o afastamento interplanar ou espaçamento basal, θ é o ângulo de incidência e λ é o comprimento de onda.

Os valores fornecidos em graus de 2θ foram divididos por 2 e o pico escolhido para esta determinação foi sempre o pico de maior confiabilidade; o último da sequência de picos basais.

3.2.3. Caracterização dos carboxilatos por espectroscopia vibracional no infravermelho com transformada de Fourier

A caracterização por espectroscopia vibracional no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) foi realizada em espectrômetro Bomem Michelson® MB1000, em modo de transmissão, na faixa de 4000 a 400 cm^{-1} com resolução de 4 cm^{-1} e acumulação de 32 varreduras em cada análise. As amostras foram analisadas em pastilhas de KBr na concentração de 1 % (m/m) da amostra de interesse.

3.2.4. Caracterização dos carboxilatos por análise térmica

A análise térmica, realizada por termogravimetria (TGA) e análise térmica diferencial (DTA), foi utilizada para caracterizar o perfil de decomposição dos sólidos utilizados, que se caracteriza por processos de fusão, perda de umidade, queima da matéria orgânica e formação de óxidos que ocorrem em regiões bem distintas de temperatura. As medidas de análise térmica foram realizadas em equipamento Mettler-Toledo TG/SDTA 851 sob fluxo de oxigênio de 50 $\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$, usando cadinhos de platina e taxa de aquecimento de 10 $^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ na faixa de 30 a 1000 $^{\circ}\text{C}$.

3.3. CARACTERIZAÇÃO DA MATÉRIA-PRIMA

O OPR foi caracterizado em relação às suas principais propriedades físicas e químicas, como o índice de acidez (método Ca 5a-40 da American Oil Chemists' Society, AOCS), a densidade (NBR 7148) e o índice de saponificação (AOCS Cd 3-25). Em alguns dos parâmetros descritos, foram utilizados, de forma comparativa, os valores tabelados pela Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA, RDC nº 270 de 22 de setembro de 2005).

O teor de acidez dos reagentes e produtos de esterificação foi medido pela norma da AOCS Ca-5a-40, por meio de uma titulação de aproximadamente 0,6 g de amostra com solução de hidróxido de sódio 0,1 mol.L⁻¹ (NaOH P.A., mín. 99 %) previamente padronizada com biftalato de potássio P.A. (C₈H₅KO₄, mín. 99,5 %), sendo os valores calculados pela seguinte expressão:

$$\% \text{Acidez} = \frac{MA.V.N}{M} \quad \text{Equação 2}$$

em que MA corresponde à massa molar do ácido oléico dividido por 10, que é o ácido graxo majoritário da mistura utilizada para acidificar o óleo de palma, V representa o volume da solução padronizada de NaOH gasto na titulação, N é a concentração em quantidade de matéria (mol.L⁻¹) da solução de NaOH e M é a massa de amostra.

A densidade do OPR foi medida diretamente por meio da inserção de um densímetro Incoterm® de 0,900 a 0,950 g.mL⁻¹ em uma proveta preenchida a 25 °C com temperatura controlada por um banho. O índice de saponificação, que representa o número de miligramas de hidróxido de potássio (KOH) necessário para saponificar um grama de óleo, foi realizado pelo aquecimento do óleo na presença de 20 mL de uma solução de KOH a 4 % (m/m). Este foi então resfriado e foi adicionada fenolftaleína, com posterior titulação com uma solução de HCl 0,5 mol.L⁻¹, o mesmo procedimento foi realizado com uma solução sem adição do OPR para comparação. A diferença de volume entre as duas titulações segue a Equação 2, onde V é a diferença entre os volumes em mililitros, N é a concentração da solução de ácido clorídrico (mol.L⁻¹), M é a massa de amostra e MA é a massa molar do ácido oléico dividido por 10.

3.4. ESTERIFICAÇÃO E TRANSESTERIFICAÇÃO SIMULTÂNEAS POR CATÁLISE HETEROGÊNEA

As reações foram realizadas em reator Büchiglass® (Zurique, Suíça), modelo “miniclave drive”, dotado de agitação mecânica e capacidade de 100 mL. A pressão dentro do vaso de reação correspondeu à do componente mais volátil: o álcool utilizado como agente acilante.

Nas reações, o volume de álcool foi adicionado ao material graxo, na proporção molar desejada, seguido da adição do LZ em porcentagem mássica, ambos em relação ao material graxo. O sistema foi, então, aquecido até a temperatura desejada, momento em que se iniciou a contagem do tempo, mantendo-se constante, durante todo o intervalo, a temperatura e a agitação mecânica do sistema, que foram fixadas em 140 °C e 500 rpm, respectivamente. Tais condições foram previamente definidas em estudos anteriores, conduzidos em nosso próprio laboratório com o intuito de otimizar a reação de esterificação metílica do ácido láurico e transesterificação do óleo de soja e de palma (CORDEIRO *et al.*, 2008). Transcorridas 2 h, a reação foi interrompida e o meio de reação resfriado até 50 °C para recuperação do catalisador e da fração de ésteres. O álcool utilizado em excesso foi retirado do meio por destilação sob pressão reduzida e a separação da fração de ésteres, catalisador e da glicerina foi efetuada por centrifugação.

3.4.1. Matriz de planejamento 2^2 para os experimentos de esterificação e alcoólise simultâneas via catálise heterogênea

As variáveis RM metanol:ácido graxos (RM_{AG}) e o percentual de LZ foram testadas segundo um planejamento fatorial (PF) do tipo 2^2 , tendo-se como níveis mínimos (-) e máximos (+) a concentração do catalisador (CAT) em 2 e 6 % (m/m) em relação à massa do material graxo e a RM_{AG} em 6:1 e 10:1, sempre em relação aos ácidos graxos oriundos do material de origem (Tabela 3). Porém, devido ao modelo ter apresentado efeitos de interação de segunda ordem, somado ao fato de não ter atendido aos pré-requisitos da análise de variância (ANOVA), foi necessário estendê-lo para um PF 2^2 com projeção estrela, que exigiu a inclusão dos experimentos 5, 6, 7 e 8 listados na Tabela 3.

A avaliação dos efeitos principais e de segunda ordem, bem como a adequação das equações obtidas por meio dos planejamentos fatoriais, foram realizadas em planilhas eletrônicas (TEÓFILO e FERREIRA, 2006) e confirmadas com auxílio do programa STATGRAPHICS Plus (StatPoint, Orlean, USA).

Tabela 3. Matriz de planejamento 2^2 em estrela para os experimentos de esterificação e transesterificação simultâneas do óleo de palma acidificado.

Exp.	Óleo de palma acidificado	
	RM _{AG} ¹	Catalisador (%) ²
1	6:1 (-1)	2
2	6:1 (-1)	6
3	10:1 (+1)	2
4	10:1 (+1)	6
5	8:1 (0)	1,66 (-√2)
6	8:1 (0)	9,66 (+√2)
7	5,17:1 (-√2)	4 (0)
8	10,83:1 (+√2)	4 (0)
9	8:1 (0)	4 (0)
10	8:1 (0)	4 (0)
11	8:1 (0)	4 (0)

¹Razão molar entre o álcool e os ácidos graxos presentes no meio

²Concentração de LZ em relação à massa de óleo presente no meio

O modelo quadrático só foi considerado satisfatório ao apresentar regressões lineares elevadas e pequena falta de ajuste frente aos valores tabelados de F de Fisher em um nível de confiança de 95 %. A regressão e a falta de ajuste foram calculadas comparando-se as razões entre as médias quadráticas da regressão e do resíduo (MQ_R/MQ_r), e entre as médias quadráticas da falta de ajuste e do erro puro (MQ_{faj}/MQ_{ep}), com os respectivos valores tabelados de *Fisher*, F_{p-1} e $F_{m-p,n-m}$, sendo que p é igual ao número de parâmetros dos modelos, $\sum n_i$ corresponde ao número total de observações e m é igual ao número de níveis. Quanto maior MQ_R/MQ_r , mais significativo e quanto menor MQ_{faj}/MQ_{ep} , menor a falta de ajuste para o modelo (BARROS NETO *et al.*, 2007; TEÓFILO e FERREIRA 2006). O programa utilizado para construir as superfícies de respostas dos modelos foi o STATGRAPHICS Plus (StatPoint, Orlean, USA).

3.4.2. O efeito da água em reações simultâneas de transesterificação e esterificação metílicas

Devido às limitações dos catalisadores homogêneos, a exemplo da baixa tolerância às impurezas (ácidos graxos livres e umidade), foi proposto verificar a interferência da água utilizando carboxilatos metálicos em reações simultâneas de esterificação e de transesterificação metílicas.

Para tanto, foi necessário adicionar diferentes quantidades de água no meio de reação. Estes experimentos foram conduzidos no ponto central do planejamento fatorial (PF1), tendo como valores atribuídos às principais variáveis da reação RM_{AG} de 8:1 e 4 % (m/m) de CAT, o restante do procedimento de obtenção dos monoésteres foi análogo ao executado no item 3.4.

3.4.3. Estudos comparativos de conversão utilizando etanol e metanol

Um estudo comparativo entre a utilização de etanol e metanol como agente acilante em reações de esterificação e transesterificação simultâneas sobre a AGOP foi realizado, para se verificar a influência do tipo de álcool sobre as taxas de conversão. Estes experimentos foram conduzidos no ponto central do planejamento fatorial (PF1), com o restante do procedimento de obtenção dos monoésteres análogo ao executado no item 3.4.

3.5. CARACTERIZAÇÃO E QUANTIFICAÇÃO DOS ÉSTERES FORMADOS NAS REAÇÕES DE ESTERIFICAÇÃO E TRANSESTERIFICAÇÃO

O produto das reações foram inicialmente analisados qualitativamente por cromatografia em camada delgada (CCD), quantitativamente pelo índice de acidez (método AOCS Ca-5a-40), e finalmente, de forma qualita e quantitativa por cromatografia de permeação em gel (GPC).

3.5.1. Cromatografia em camada delgada

A análise prévia dos produtos de reação foi realizada de forma qualitativa por cromatografia em camada delgada (CCD), utilizando como eluente uma mistura de éter

de petróleo:éter etílico 9:1 e cromatoplasas AL TLC de sílica gel 60 (Merck®) reveladas com iodo sublimado. Para comparação com os ésteres produzidos nas reações, foram utilizados como padrões, os ésteres (m)etílicos de óleo de palma e da mistura de ácidos graxos, além do óleo de palma refinado e da mistura de ácidos graxos.

3.5.2. Teor de acidez

As medidas de conversão em monoésteres, decorrentes das reações de esterificação, foram realizadas por meio da subtração entre a acidez inicial do óleo acidificado e a acidez da amostra obtida após a reação (Equação 3).

$$\text{Conversão Esterificação} = \frac{(\% \text{Acidez inicial} - \% \text{Acidez})}{\% \text{Acidez inicial}} \times 100 \quad \text{Equação 3}$$

em que a %Acidez corresponde à porcentagem de acidez das amostras após a reação de esterificação (gramas de ácido oléico por 100 gramas de amostra).

3.5.3. Cromatografia de permeação em gel

As análises por cromatografia de permeação em gel (GPC) foram utilizadas na quantificação dos monoésteres obtidos nos processos de conversão total. Após a realização de cada experimento, o catalisador foi separado por centrifugação e todo o material restante foi transferido para um evaporador rotativo para retirada do álcool utilizado em excesso. Após esta etapa, o material graxo foi transferido para um recipiente a fim de esperar a separação de fases por decantação. Em seguida, uma amostra graxa retirada da fase superior, foi utilizada para realização dos procedimentos de análise por GPC.

Os ensaios foram realizados em um aparelho Waters® modelo 1515, utilizando uma coluna Progel TSK (1000 e 2000 HXL, 30 cm x 7,8 mm), mantida a 45 °C e eluída com tetrahydrofurano a uma vazão de 0,8 mL.min⁻¹. A análise quantitativa foi realizada por padronização externa com base em soluções de trioleína (1,2,3-tri-[(cis)-9-octadecenoil]-glicerol), dioleína (1,3-di-[(cis)-9-octadecenoil]-glicerol), monoleína (1-mono-[(cis)-9-octadecenoil]-rac-glicerol) e de oleato de metila.

As medidas obtidas permitiram a determinação da conversão total relativa à esterificação e transesterificação simultâneas, possibilitando o cálculo da conversão relativa à alcoólise, pela subtração entre a conversão total e aquela relativa à esterificação, levando em conta o teor de ácidos graxos livres remanescentes.

3.5.4. Cromatografia de troca iônica

A glicerina, obtida como co-produto das reações de transesterificação foi analisada em sistema Shimadzu® LC10AD, com uma coluna de troca iônica Aminex HPX-87H (Bio-Rad), precedida por pré-coluna Cátion-H e eluída a 65 °C com H₂SO₄ 8 mmol.L⁻¹ a uma vazão de 0,6 mL.min⁻¹. Em ambos os casos, a quantificação foi efetuada por padronização externa utilizando padrões verdadeiros em seis concentrações distintas para a construção das curvas de calibração.

3.6. TESTE DE LIXIVIAÇÃO DE ZINCO

O procedimento de abertura de amostra foi realizado segundo o método de Dugo *et al.* (2003a,b), a partir de uma mistura contendo 3 g de monoésteres, 2 ml de H₂O₂ 35 % e 10,0 ml de HCl puro (36 %, v/v). Esta mistura foi aquecida a 90 °C em um Becker de teflon sob agitação magnética por 30 min, com posterior resfriamento até temperatura ambiente e centrifugação a 4800 rpm por 5 min para induzir a separação das fases. A fase ácida foi coletada e a camada orgânica submetida a uma nova extração com 8,0 ml de água quente por 10 min. As amostras foram, então, levadas a um balão de 20 mL, que foi aferido com água ultrapura para análise por espectrometria de absorção atômica.

As análises foram realizadas em um espectrofotômetro de absorção atômica de duplo feixe Varian® Spectraa 100-200. Neste sistema, o sinal analítico representa a razão entre as intensidades de luz do feixe da amostra e do feixe de referência. Desta forma, flutuações na intensidade de luz da fonte não são percebidas, uma vez que são canceladas no procedimento para o cálculo da transmitância. A faixa de comprimento de onda foi fixada em 213,9 nm com resolução 0,1 mg.L⁻¹, operando com gás acetileno e a curva de padronização externa foi realizada em

concentrações de 1,0 a 5,0 mg.L⁻¹ de Zn⁺². As demais especificações do equipamento se encontram ilustradas na Tabela 4.

Tabela 4. Especificações do espectrofotômetro de absorção atômica.

Aplicação do analisador	Medidas de concentrações de Zn
Faixa de medição	0 a 100 mg.L ⁻¹
Precisão relativa	Melhor que 0,1 %
Tempo de resposta	8 s
Corrente da Lâmpada	5 mA
Comprimento de onda	185 a 900nm
Consumo de amostra	5 mL.min ⁻¹

3.7. CÁLCULO DO *TURNOVER* (TON)

Para o cálculo de TON foi utilizada a seguinte fórmula:

$$\text{TON} = [\text{mol substrato convertido/mol catalisador}] \quad \text{Equação 4}$$

considerando como mol de substrato convertido os mols de monoésteres oriundos da esterificação e da transesterificação de forma conjunta ou particularizada.

O cálculo da frequência de *turnover* (TOF), que considera o tempo de reação, foi realizado empregando a seguinte fórmula:

$$\text{TOF} = [\text{mol substrato convertido}/(\text{mol catalisador.hora})] \quad \text{Equação 5}$$

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. CARACTERIZAÇÃO DAS MATÉRIAS-PRIMAS

Para avaliar o desempenho catalítico dos carboxilatos lamelares de zinco em reações de esterificação e transesterificação simultâneas, foi utilizada uma mistura contendo óleo de palma refinado (OPR) e ácidos graxos majoritariamente insaturados (MAGI), em proporções previamente definidas. Como este óleo apresentou baixo índice de acidez, foi possível controlar a quantidade e o tipo de ácidos graxos adicionados ao meio de reação.

Algumas propriedades físico-químicas do OPR foram determinadas e encontram-se listadas na Tabela 5.

Tabela 5. Parâmetros físicos e químicos determinados para o óleo de palma refinado (OPR).

Parâmetro	Método	Unidade	OPR	VRP*
Índice de Saponificação	AOCS Cd 3-25	mgKOH.g amostra ⁻¹	196,23	190-209
Densidade (25°C)	-	g.mL ⁻¹	0,92	0,89-0,90
Índice de Acidez	AOCS Ca 5a-40	mgKOH.g amostra ⁻¹	0,32	-
Acidez	AOCS Ca 5a-40	% ácido oléico	0,16	<0,3
Massa molar média	-	g.mol ⁻¹	857,67	-

* VRP: valores de referência para o óleo refinado de palma, de acordo com a Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA), RDC nº 270, de 22 de setembro de 2005.

A quantidade de material graxo presente no OPR, que poderia ser, teoricamente, transformada em monoésteres, foi estimada pelo índice de saponificação (AOCS Cd 3-25), sendo que o material saponificável corresponde ao material passível de transformação em monoésteres graxos, seja por esterificação ou por transesterificação. O índice de saponificação também foi útil na determinação da massa molar (MM) média do OPR, valor este que serviu como parâmetro para estabelecer as relações molares empregadas neste estudo.

O índice de saponificação apresentou-se dentro do especificado e a densidade ficou ligeiramente acima do valor estabelecido pelas normas da Agência

Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA). No entanto, esta pequena desconformidade não interferiu nos objetivos específicos deste trabalho.

A mistura comercial de ácidos graxos foi escolhida devido à sua complexidade e representatividade em relação aos principais ácidos graxos de ocorrência natural. Sua composição química, discriminada na Tabela 5, apresentou-se majoritariamente composta por ácidos graxos insaturados, tendo o ácido oléico (62 %) como componente principal (Tabela 5).

Para os testes de atividade catalítica dos carboxilatos de zinco, foi utilizada uma mistura contendo 60 % de OPR e 40 % da MAGI, doravante denominada mistura AGOP (ácidos graxos e óleo de palma). Os parâmetros reacionais foram inicialmente selecionados de acordo com Cordeiro *et al.* (2008), que estudaram o uso deste tipo de catalisador em experimentos de esterificação do ácido láurico e de transesterificação do óleo de palma (CORDEIRO *et al.*, 2008).

Para a realização dos experimentos, foi necessário o estabelecimento de uma RM para abranger as reações de esterificação e transesterificação simultaneamente, pois a razão molar estequiométrica da esterificação é de 1:1 (álcool:ácido graxo) e a de transesterificação é de 3:1 (álcool:triacilglicerol) no mínimo. Desta forma optou-se por padronizar a RM em termos da composição de ácidos graxos presentes na matéria-prima, tanto na forma ligada (em triacilgliceróis) quanto na forma livre. Para tanto, foi realizada uma média ponderada das massas molares dos ácidos graxos livres da MAGI e dos ácidos graxos oriundos dos triacilgliceróis presentes no OPR, e esta média foi utilizada para calcular a RM em relação aos ácidos graxos, doravante denominada RM_{AG} .

Sabendo-se que a massa molar (MM) média do OPR, calculada pelo índice de saponificação, foi de $857,67 \text{ g.mol}^{-1}$ (Tabela 4) e que, em reação de hidrólise, 1 mol de OPR reage com 3 mols de água, produzindo uma mistura composta por 3 mols de ácidos graxos livres e 1 mol de glicerina, a MM média da mistura de ácidos graxos presentes no OPR apresentou um valor de $273,21 \text{ g.mol}^{-1}$. É importante ressaltar que, para este cálculo, foi descartada a MM da glicerina, ou seja, foi considerada somente a massa dos ácidos graxos oriundos dos triacilgliceróis. Também foi calculada a média ponderada da MM dos ácidos graxos majoritários da MAGI, indicados na Tabela 5, que resultou no valor de $250,13 \text{ g.mol}^{-1}$.

Por meio dos resultados da MM média dos ácidos graxos, oriundos do OPR e da MAGI, foi calculada a média ponderada da MM dos ácidos graxos da mistura AGOP. O resultado deste cálculo gerou uma MM média de $263,97 \text{ g.mol}^{-1}$, valor utilizado para determinação das razões molares empregadas nas reações de esterificação e de transesterificação simultâneas.

Tabela 6. Composição em ácidos graxos da mistura de ácidos graxos insaturados (MAGI), do óleo de palma refinado (OPR) e da mistura AGOP.

Ácidos Graxos	Cn:m	MM (g/mol)	MAGI (%, m/m)	OPR* (%, m/m)	AGOP** (%, m/m)
Láurico	C 12:0	200,31	0,39	-	0,16
Mirístico	C 14:0	228,37	5,37	-	2,15
Pentadecanóico	C 15:0	242,40	0,53	-	0,21
Palmítico	C 16:0	256,42	5,96	41,0	26,99
Heptadecanóico	C 17:0	270,45	0,28	-	0,11
Estearico	C 18:0	284,47	2,03	5,0	3,81
Miristoléico	C 14:1	226,34	1,50	-	0,6
Palmitoléico	C 16:1	254,40	5,08	-	2,03
Heptadecanóico	C 17:1	268,43	1,12	-	0,45
Oléico	C 18:1	282,46	62,42	42,0	50,17
Elaídico	C 18:1	282,46	2,25	-	0,9
Linoléico	C 18:2	280,46	7,46	11,0	9,58
Linolênico	C 18:3	278,46	0,52	-	0,21
Eicoseinóico	C 20:1	310,52	0,51	-	0,2
Outros		-	4,58	1,0	2,43

Legenda: Cn:m, onde n é o número de carbonos e m é o número de ligações duplas. * VRP: valores de referência para o óleo refinado de palma, de acordo com a Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA), RDC nº 270, de 22 de setembro de 2005. ** AGOP: composição estimada com base na referência da ANVISA, para o óleo de palma, e das medidas cromatográficas para a (MAGI).

4.2. CARACTERIZAÇÃO DO LAURATO DE ZINCO

Os carboxilatos metálicos lamelares são, em geral, isoestruturais e para muitos destes compostos, as reflexões inerentes aos planos de repetição basal podem ser visualizadas em ângulos abaixo de 20° de 2θ (Figura 8) (TAYLOR e

ELLIS, 2007). Neste trabalho, o LZ sintetizado e inicialmente utilizado nos experimentos foi analisado por XRD, com o seu difratograma apresentando uma sequência de picos basais em valores de 2θ ($3,09^\circ$; $6,10^\circ$; $9,10^\circ$; $12,12^\circ$; $15,14^\circ$ e $18,17^\circ$), com uma diferença média entre os picos de cerca de $3,01^\circ$ (Figura 9).

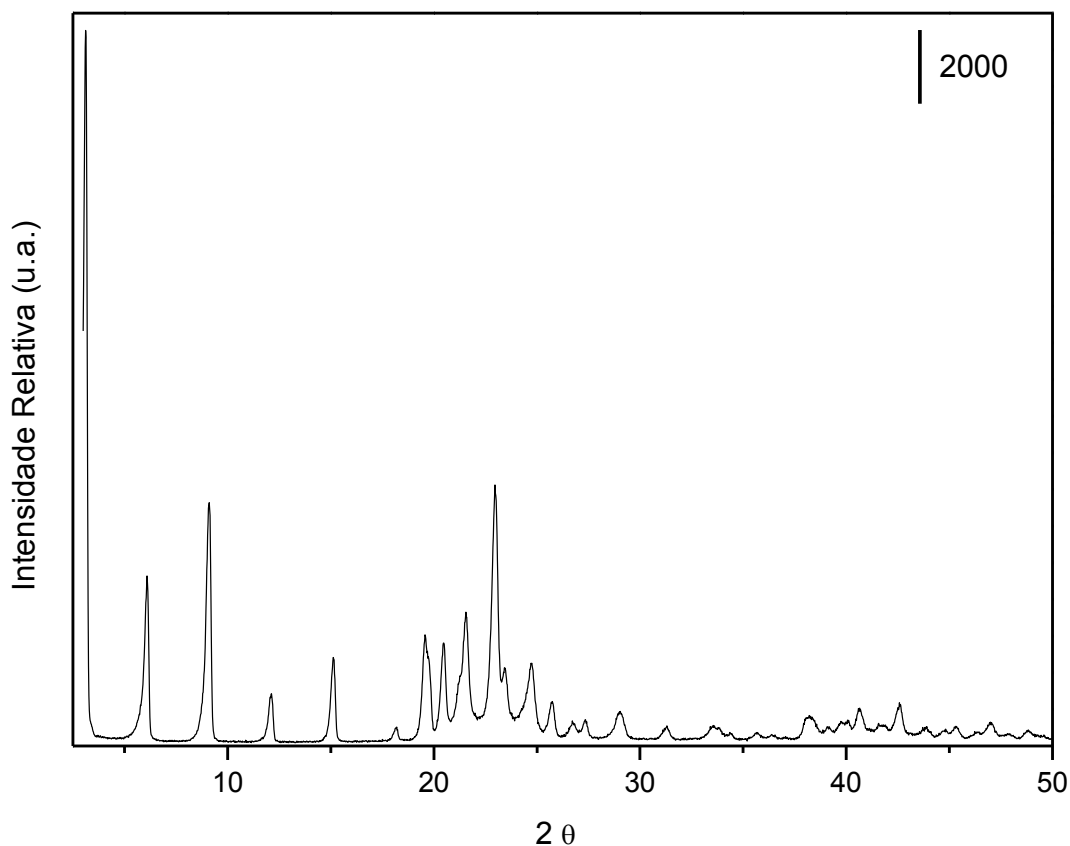


Figura 9. Difratograma de raios X do laurato de zinco.

Desta forma, o primeiro pico detectável no difratograma foi em $3,09^\circ$ e o último em $18,17^\circ$ de 2θ . Esta sequência basal (de 6 picos) foi a que serviu como critério para os cálculos de distância basal pela aplicação da Lei de Bragg, conforme item 3.2.2, a qual apresentou um valor de $29,2 \text{ \AA}$, sendo compatível com o espaçamento basal referente a estrutura do LZ (TAYLOR e ELLYS, 2007; CORDEIRO *et al.*, 2008).

O LZ também foi caracterizado por FTIR (Figura 10). No espectro, é possível observar deformações axiais de C–H em carbonos metílicos e metilênicos, além de duas bandas intensas em 2856 e 2920 cm^{-1} , que foram atribuídas aos estiramentos simétricos e assimétricos em carbonos metílicos, respectivamente, e de uma banda em 2956 cm^{-1} , referente ao estiramento assimétrico de C–H em grupos metilênicos.

Por outro lado, as bandas centradas em 740 cm^{-1} e 720 cm^{-1} foram atribuídas à deformação angular de C-H em CH_2 (TAYLOR e ELLYS, 2007), sendo que o estiramento simétrico angular desta mesma ligação ocorreu em 1464 cm^{-1} .

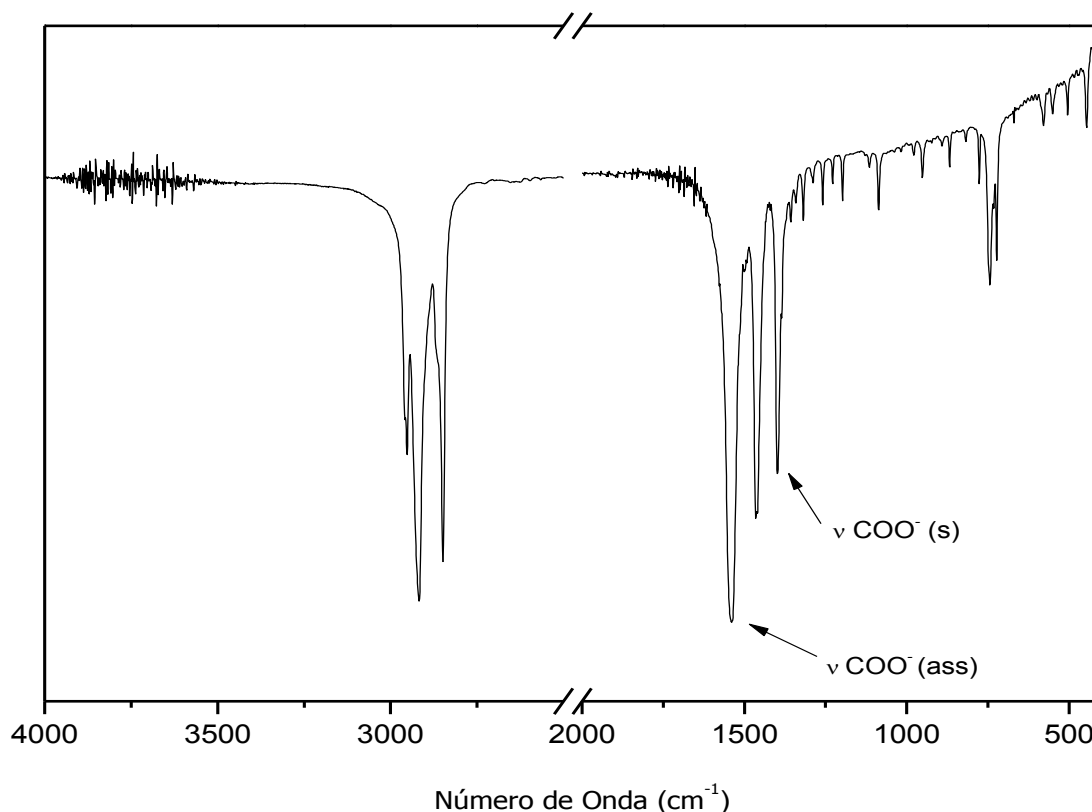


Figura 10. Espectro no infravermelho do laurato de zinco.

Por fim, as bandas centradas em 1400 e 1538 cm^{-1} foram atribuídas às deformações axiais simétricas e assimétricas do íon carboxilato, sendo que o grupo COO^- está coordenado em forma de ponte entre dois centros metálicos de zinco devido à diferença em número de onda entre os estiramentos assimétrico e simétrico relativos ao carboxilato ($\Delta\mu$) ser de 144 cm^{-1} (ALCOCK, 1976; BARMAN e VASUDEVAN, 2007; LISBOA, 2010). Além disso, a ausência de uma banda de absorção do grupo carbonílico presente nos ácidos graxos (região de 1730 cm^{-1}) e sua substituição pela absorção de carbonila na região de 1538 , 1400 , 950 , 580 e 540 cm^{-1} indica que provavelmente haja uma ressonância nas ligações C-O do grupo carbonila (TAYLOR e ELLYS, 2007).

A curva de DTA do LZ (Figura 11) indica que, em $135\text{ }^\circ\text{C}$, existe um pico endotérmico associado à absorção de energia pela amostra que é devido à fusão do

material lamelar. Esse processo está de acordo com outros observados para carboxilatos lamelares de ácidos graxos saturados descritos na literatura (BARMAN e VASUDEVAN, 2006). Verificou-se, ainda, com a análise de TGA que, entre 175 e 380 °C, houve uma perda de massa acentuada acompanhada de um pico exotérmico em 380 °C na curva de DTA, caracterizando um processo de oxidação do material orgânico constituinte da estrutura do carboxilato.

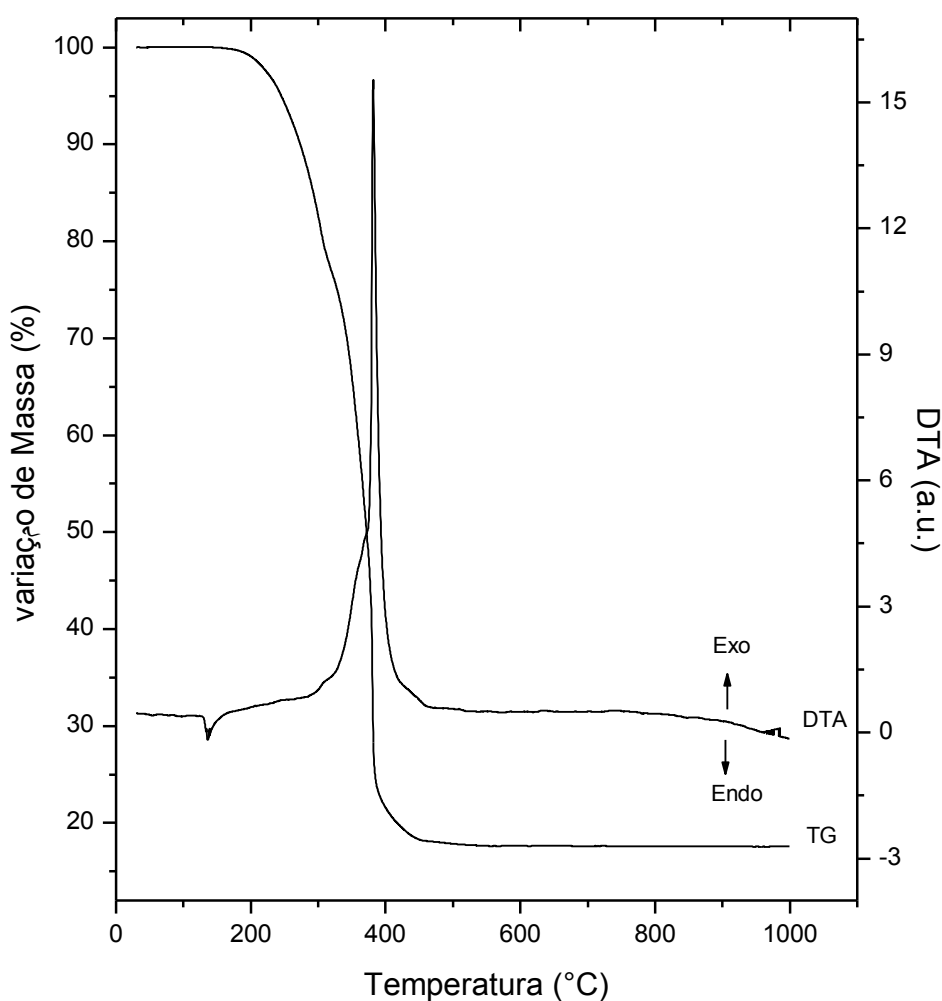


Figura 11. Análise térmica (TGA/DTA) do laurato de zinco em atmosfera oxidante.

A análise térmica também permitiu verificar que o teor de zinco no LZ é de 14,15 %, enquanto o teor de matéria orgânica de 85,85 %, sendo estes próximos aos valores teóricos associados à queima do laurato de zinco ($C_{24}H_{26}O_4Zn$), cuja fórmula apresenta um teor de 14,10 % de zinco e 85,90 % do ânion laurato. Diante dos resultados apresentados, pode-se sugerir que o catalisador foi recuperado com êxito.

4.3. ESTERIFICAÇÃO E ÁLCOÓLISE SIMULTÂNEAS DO ÓLEO DE PALMA ACIDIFICADO UTILIZANDO PLANEJAMENTO FATORIAL

Os planejamentos fatoriais (PF) são uma poderosa ferramenta para a otimização das reações químicas e/ou processos industriais. As principais vantagens deste método incluem: (1) uma compreensão de como as variáveis do teste (variáveis de processo) afetam a resposta do processo selecionado, (2) a determinação de qualquer relação que exista entre as variáveis do teste, e (3) a caracterização do efeito combinado que todas as variáveis do ensaio possam ter sobre a função resposta (DOMINGOS *et al.*, 2008).

Os testes de esterificação e de transesterificação simultâneas foram realizados empregando a mistura AGOP. Neste sentido, o PF 2^2 foi orientado à otimização das condições reacionais para conversão total, avaliadas quantitativamente a partir das análises de acidez e cromatografia de permeação em gel (GPC).

A conversão obtida por esterificação foi estimada pela redução no índice de acidez das amostras e as medidas cromatográficas de GPC permitiram a determinação da conversão total em monoésteres (esterificação mais transesterificação). A subtração destes valores permitiu a avaliação, ainda que indireta, a conversão relativa somente para a transesterificação.

Inicialmente, um PF 2^2 foi executado na tentativa de se modelar o sistema linearmente, mas o modelo gerado não atendeu aos pré-requisitos da análise de variância (ANOVA), pois apresentava uma regressão não significativa bem como uma grande falta de ajuste para qualquer uma das situações em questão (esterificação, transesterificação e conversão total). Para validar este modelo, foi necessário estender os experimentos para um PF 2^2 com projeção estrela, que naturalmente exigiu um número maior de experimentos, denominados R7, R8, R9, e R10, cujos resultados se encontram na Tabela 7. As medidas de conversão em monoésteres foram realizadas por meio de equação apropriada, utilizando a acidez inicial da AGOP, que era de 41,6 %.

As elevadas taxas de conversão descritas na Tabela 7, relativa às reações de esterificação, residem no fato de que, ao serem realizadas reações simultâneas de transesterificação e esterificação, o fator limitante é a conversão relativa à transesterificação, uma vez que sua cinética é mais lenta. Além disso, sabe-se que

esta reação se processa em três etapas até a formação de um mol de glicerol e de três monoésteres. Portanto, condições experimentais foram selecionadas para favorecer as reações de esterificação, baseando-se em estudos prévios em que tais condições foram identificadas empregando materiais lamelares como catalisadores (CORDEIRO *et al.*, 2008). Como consequência, a esterificação foi favorecida, levando a conversões elevadas em monoésteres e, assim, corrigindo rapidamente a acidez da matéria-prima AGOP. Esta afirmação pode ser comprovada por meio dos experimentos R3-E e R12-E, que não demonstram acréscimo de conversão mesmo quando o tempo de reação passou de 2 para 4 h. Também foram obtidas taxas de conversão similares de 81,9 e 89,4 % para a transesterificação e para a conversão total, respectivamente, indicando que a reação atingiu o seu equilíbrio em 2 h.

Tabela 7. Quantificação das reações de esterificação e transesterificação simultâneas da AGOP.

Exp.	Condições		Esterificação (E)		Transesterificação (TE)				CV Total (%)
	RM _{AG}	CAT (%)	Acidez (%)	CV AGs (%)	TAG (%)	DAG (%)	MAG (%)	CV TAGs (%)	
R1	6:1	2	2,5	93,9	4,1	5,8	8,2	68,8	81,8
R2	6:1	6	1,2	97,1	1,5	2,6	6,1	82,2	89,6
R3	10:1	2	1,1	97,3	1,2	2,0	6,9	81,5	89,2
R4	10:1	6	1,6	96,0	-	2,2	4,0	89,4	93,8
R5	8:1	1,66	3,0	89,9	5,0	6,7	8,2	65,7	80,0
R6	8:1	9,66	2,3	94,2	1,5	2,4	5,3	84,2	90,8
R7	5,17:1	4	2,1	94,9	0,8	2,6	6,0	82,0	89,5
R8	10,83:1	4	1,9	95,2	1,8	2,8	5,6	85,6	91,6
R9	8:1	4	2,0	95,0	1,6	2,1	4,6	85,7	91,7
R10	8:1	4	1,8	95,6	-	2,4	8,2	81,7	89,3
R11	8:1	4	1,9	95,4	1,6	2,4	4,5	84,6	91,0
R12*	10:1	2	1,2	97,1	1,8	3,4	5,3	81,9	89,4

Legenda: Os experimentos foram conduzidos por 2 h a 140 °C e 500 rpm; *O experimento R12 foi realizado nas mesmas condições que o R3, com exceção do tempo, que foi de 4 h; TAG, triacilgliceróis; DAG, diacilgliceróis; MAG, monoacilgliceróis; AG, ácidos graxos livres; RM_{AG}, razão molar (álcool:ácido graxo); CAT, quantidade de catalisador; CV, conversão total (esterificação + transesterificação).

Em muitos casos, a realização de repetições autênticas pode ser algo inconveniente, e para contornar este problema e obter uma boa estimativa dos erros, faz-se necessária a inclusão de um experimento no centro do planejamento fatorial, em que o valor médio de todas as variáveis seja empregado (PERALTA-ZAMORA *et*

al., 2005). Os experimentos R9, R10 e R11 (Tabela 7) correspondem à triplicata do ponto central e os resultados obtidos a partir destes experimentos possibilitaram o cálculo do desvio padrão relativo (DPR) de todo o sistema.

A triplicata realizada no ponto central indica a repetitibilidade e a boa confiabilidade dos resultados obtidos, já que estas apresentaram um desvio padrão de apenas 0,15 % em relação à esterificação, de 2,0 % em relação à transesterificação e de 1,2 % em relação à conversão total, conforme a Tabela 7 e as Figuras 12, 13 e 14, em seus experimentos R9-E-TE-CT, R10-E-TE-CT e R11-E-TE-CT.

A Figura 12 apresenta as conversões relativas à esterificação (E), na qual possível constatar que, em baixas RM_{AG} (6:1), e o aumento da concentração de CAT de 2 para 6 % (m/m) exerceram efeito positivo sobre a conversão de aproximadamente 3 pontos percentuais (p.p.), o que está de acordo com o efeito positivo de primeira ordem para CAT ($0,9 \pm 0,3$ %). O mesmo não foi verdadeiro em maiores RM_{AG} (10:1), no qual o aumento da CAT exerceu um efeito negativo sobre a taxa de conversão, provavelmente devido ao sistema ter atingido o equilíbrio, ou seja, o limite de máxima conversão para a esterificação. Similarmente, quando utilizado menores valores de CAT (2 %), o aumento da RM_{AG} de 6:1 para 10:1 propiciou um aumento na conversão de 3,4 p.p., estando de acordo com o efeito de $1,1 \pm 0,3$ % para a RM_{AG} . Em contrapartida, em maiores CAT (6 %), o aumento da RM_{AG} foi responsável por um decréscimo de 1,1 p.p. no rendimento, reforçando a hipótese de que o sistema atingiu o limite de esterificação máxima para estas condições. Foi também constatada a ocorrência de um efeito de segunda ordem negativo, de $-2,2 \pm 0,3$ %, sugerindo que o aumento simultâneo destas variáveis não resulta em um aumento proporcional aos efeitos de primeira ordem considerados isoladamente, conforme Figura 12.

A quantificação da conversão por transesterificação (TE) foi realizada pela subtração entre o teor total de ésteres, determinado por CPG, e o teor de ésteres decorrente da esterificação, cuja medida foi realizada através da determinação do índice de acidez das amostras. Desta forma, foi possível quantificar as reações de transesterificação isoladamente. Estes resultados foram, então, expostos em forma gráfica para facilitar a compreensão (Figura 13). Quando CAT foi fixada em 2 %, o aumento da RM_{AG} resultou em um acréscimo na conversão de 12,7 p.p., e quando fixado em 6 %, este aumento foi de 7,2 p.p., o que está de acordo com o efeito de

primeira ordem desta variável, que foi de $10,6 \pm 2,0$ %. Em RM_{AG} menores, o acréscimo da quantidade de catalisador aumentou a conversão em 13,4 p.p. e, em RM_{AG} superiores, houve um aumento de 7,9 p.p. na conversão, o que também está de acordo com o efeito de primeira ordem desta variável, que foi de $9,9 \pm 2,0$ %. Em compensação, quando as duas variáveis foram aumentadas concomitantemente, observou-se um efeito de segunda ordem negativo e significativo ($-2,7 \pm 2,0$ %) entre CAT e RM_{AG} . Sendo assim, mesmo que o ponto de maior conversão tenha sido o vértice do planejamento fatorial, este aumento não foi proporcional ao aumento destas duas variáveis somadas isoladamente.

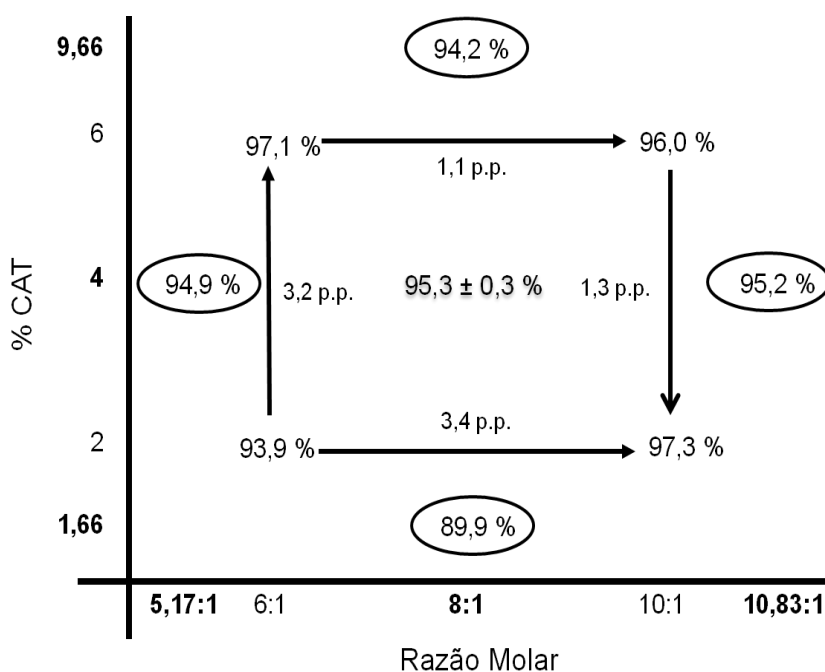


Figura 12. Gráfico das conversões obtidas para a esterificação do planejamento fatorial 2^2 estrela.

Quando os resultados de conversão total (CT) foram expostos na forma gráfica (Figura 14), pode-se visualizar que, com 2 % de catalisador, o aumento da RM_{AG} resultou em um acréscimo de 7,4 p.p. na conversão e quando a quantidade de catalisador foi de 6 %, este aumento foi de 3,8 p.p., confirmando o efeito primário de maior importância (RM_{AG} , $9,9 \pm 1,2$ %). Em RM_{AG} de 6:1, o aumento da CAT também ocasionou um aumento de 7,8 p.p. no rendimento, e em RM_{AG} de 10:1, este aumento foi de 4,2 p.p., confirmando o resultado obtido para seu respectivo efeito primário, que foi de $6,2 \pm 1,2$ %. Novamente, o efeito de segunda ordem entre CAT e

RM_{AG} foi negativo e, mesmo que minimamente significativo ($-1,6 \pm 1,2 \%$), foi suficiente para facultar um aumento não proporcional ao aumento destas duas variáveis somadas isoladamente.

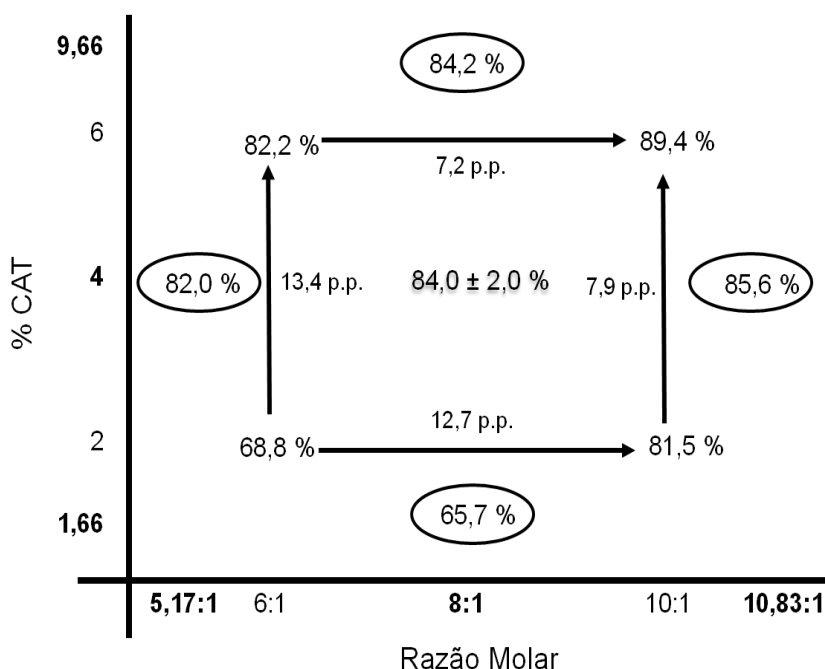


Figura 13. Gráfico das conversões obtidas para a transesterificação do planejamento fatorial 2^2 estrela.

Adequando-se as respostas do PF1 (Tabela 7) ao modelo quadrático, foram obtidas as seguintes equações, referentes à esterificação (Equação 6), à transesterificação (Equação 7) e à conversão total (Equação 8),

$$E = 95,3233 + 0,3414.RM_{AG} + 0,9983.CAT + 0,5002.RM_{AG}^2 - 1,1250.RM_{AG}.CAT - 1,0088.CAT^2$$

Equação 6

$$TE = 83,9955 + 3,1313.RM_{AG} + 5,9408.CAT + 0,1852.RM_{AG}^2 - 1,375.RM_{AG}.CAT - 4,2662.CAT^2$$

Equação 7

$$CT = 90,6641 + 1,8256.RM_{AG} + 3,4638.CAT + 0,1038.RM_{AG}^2 + 0,8.RM_{AG}.CAT - 2,4866.CAT^2$$

Equação 8

sendo E a esterificação, TE a transesterificação, CT a conversão total, RM_{AG} a razão molar (álcool:ácido graxo) e CAT a quantidade de catalisador em relação à quantidade de material graxo empregado na reação.

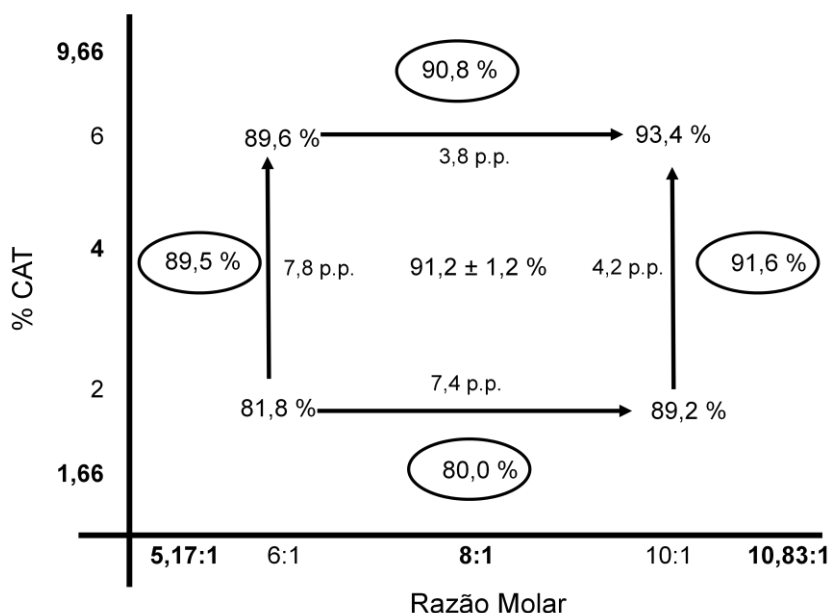


Figura 14. Gráfico das conversões obtidas para a conversão total do planejamento fatorial 2^2 estrela.

O modelo quadrático desenvolvido só foi considerado satisfatório ao apresentar regressões lineares elevadas e pequena falta de ajuste frente aos valores tabelados de F de Fisher em um nível de confiança de 95 %.

Por meio do teste de variância (ANOVA) para a esterificação, pode-se constatar que o modelo desenvolvido não se apresentou válido, provavelmente devido ao sistema ter atingido o equilíbrio em todas as condições testadas, dificultando, portanto, a modelagem matemática, o que foi evidenciado pela grande falta de ajuste do sistema, assim como pela regressão não significativa, conforme os dados da Tabela 8.

Resultados de variância máxima explicada superiores a 92 % foram obtidos tanto para a transesterificação quanto para a conversão total, assim como os fatores de regressão foram significativos em relação aos resíduos (Tabelas 9 e 10). A falta de ajuste do modelo em relação ao erro puro também foi aceitável em relação aos dados de ANOVA, e os gráficos dos resíduos contra as respostas previstas mostraram uma boa dispersão, caracterizando que o mesmo não foi tendencioso,

(Figuras 15 e 16). Estas análises estatísticas possibilitaram a construção das superfícies de resposta (SDR) que estão apresentadas nas Figuras 17 e 18.

Tabela 8. Análise de variância para o ajuste do modelo quadrático aos resultados de esterificação da Tabela 7, com R^2 explicado de 0,6010 e explicável de 0,9952.

Fonte de Variação	SQ	GL	MQ	F	F _{tab.}
Regressão	23,50	5	4,70	1,50	5,05
Resíduos	15,60	5	3,12		
Falta de Ajuste	15,41	3	5,13	55,05	19,16
Erro Puro	0,18	2	0,09		
Total	39,10	10			

Tabela 9. Análise de variância para o ajuste do modelo quadrático aos resultados de transesterificação da Tabela 7, com R^2 explicado de 0,9208 e explicável de 0,9836.

Fonte de Variação	SQ	GL	MQ	F	F _{tab.}
Regressão	481,71	5	96,34	11,64	5,05
Resíduos	41,38	5	8,27		
Falta de Ajuste	32,84	3	10,95	2,56	19,16
Erro Puro	8,54	2	4,27		
Total	523,10	10			

Tabela 10. Análise de variância para o ajuste do modelo quadrático aos resultados de conversão total da Tabela 7, com R^2 explicado de 0,9201 e explicável de 0,9828.

Fonte de Variação	SQ	GL	MQ	F	F _{tab.}
Regressão	163,68	5	32,73	11,52	5,05
Resíduos	14,20	5	2,84		
Falta de Ajuste	11,20	3	3,72	2,44	19,16
Erro Puro	3,05	2	1,52		
Total	177,88	10			

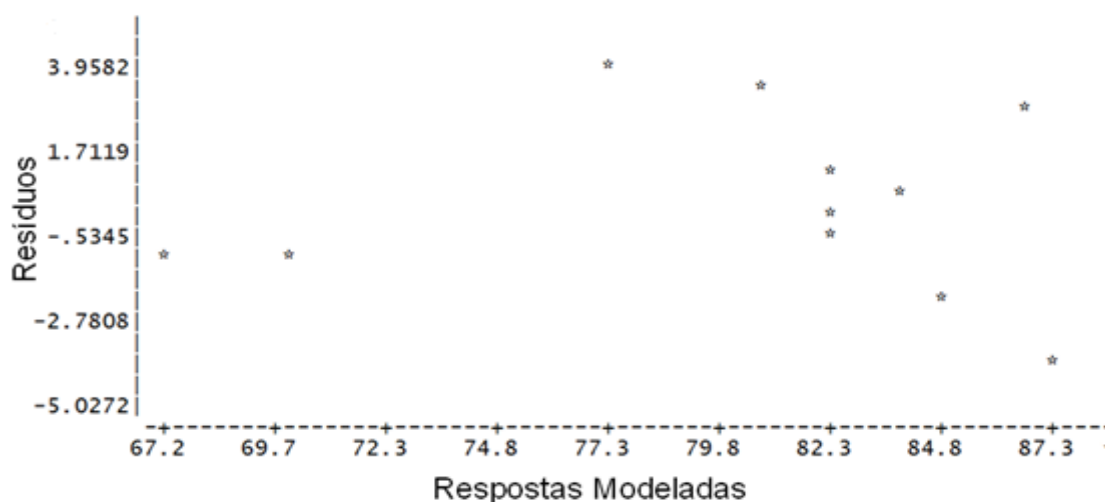


Figura 15. Gráfico dos Resíduos X Respostas, modeladas para a transesterificação empregando a mistura AGOP.

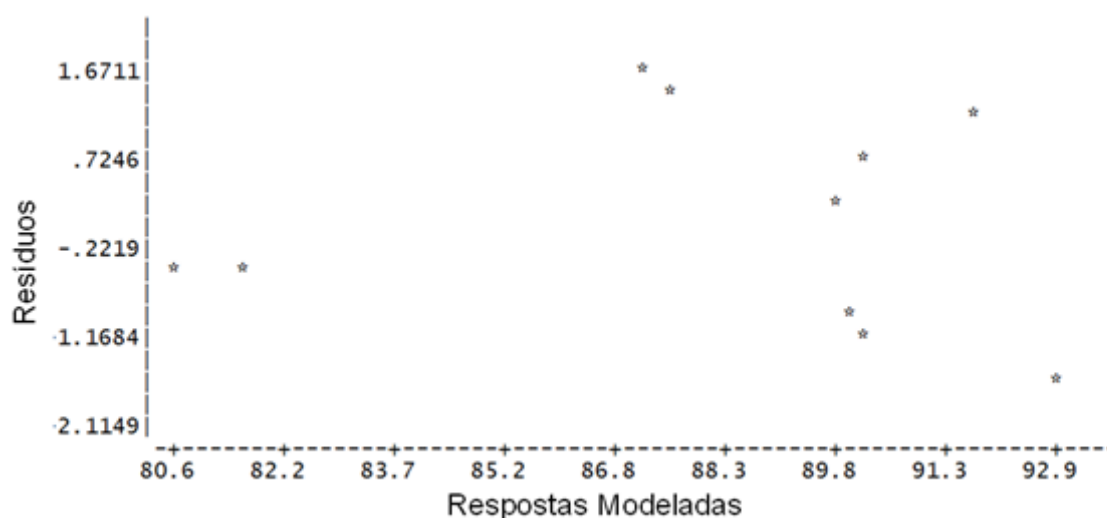


Figura 16. Gráfico dos Resíduos X Respostas, modeladas para a conversão total empregando a mistura AGOP.

O aspecto não-linear da superfície de resposta (Figuras 17 e 18) confirma os efeitos de segunda ordem (interação) entre as variáveis, deixando claro que, tanto para a transesterificação quanto para a conversão total, houve uma região ampla na qual várias combinações entre RM_{AG} e CAT possibilitaram conversões elevadas. Nas regiões ótimas desta superfície de resposta, destaca-se notadamente que as maiores conversões estão associadas a um ajuste de máximo e mínimo entre estas variáveis, assim como por meio de um equilíbrio entre RM_{AG} e CAT.

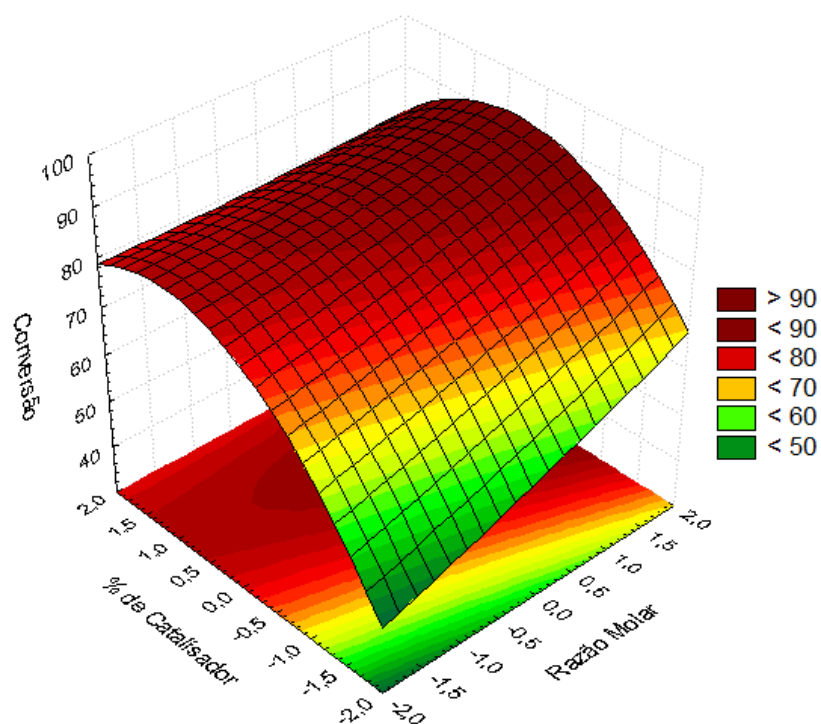


Figura 17. Superfície de resposta derivada da Equação 7, relativa às conversões de transesterificação metílica da mistura de ácidos graxos e óleo de palma.

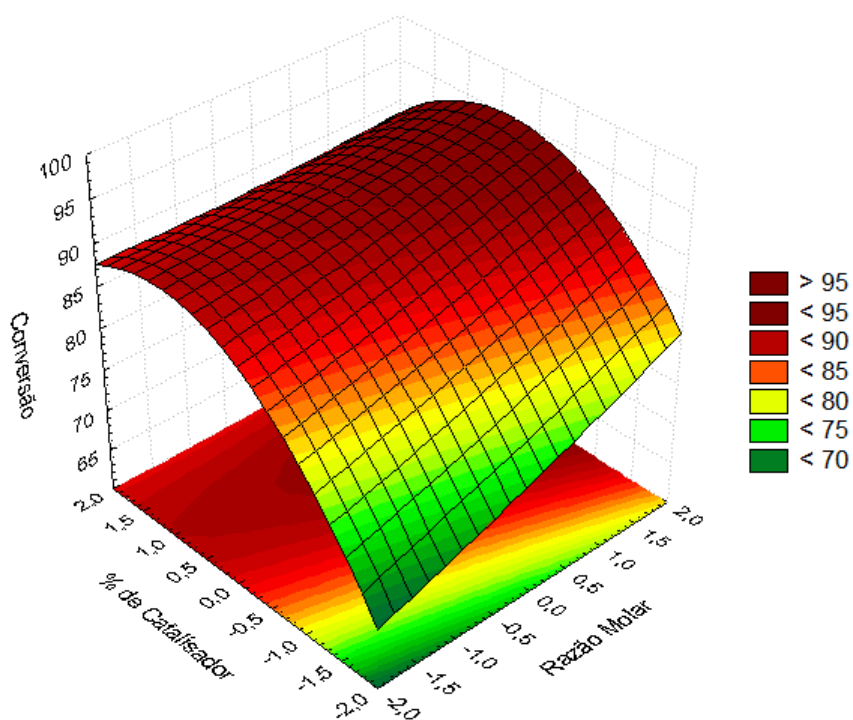


Figura 18. Superfície de resposta derivada da Equação 8, relativa à conversão metílica total da mistura de ácidos graxos e óleo de palma.

4.4. CARACTERIZAÇÃO DO CATALISADOR APÓS USO EM REAÇÕES DE TRANSESTERIFICAÇÃO E ESTERIFICAÇÃO SIMULTÂNEAS DA AGOP

O catalisador recuperado foi caracterizado após o seu uso nas reações de esterificação e transesterificação da AGOP. Este foi isolado do meio de reação e após sucessivas lavagens com solução etanol:hexano (1:1), foram caracterizados por XRD, FTIR e TG/DTA. A Figura 19 apresenta o XRD dos catalisadores antes e após o uso nestas reações, em que Rn representa o experimento em relação ao planejamento fatorial e R10 é representativo do experimento realizado no ponto central. Vale ressaltar que o experimento R12 foi conduzido por 4 h e que o difratograma do óxido de zinco foi adicionado como padrão, para identificação dos picos com indexação de 2θ posteriores a 30° .

Os valores de espaçamento basal dos sólidos analisados foram calculados pela Lei de Bragg. O pico escolhido para este cálculo foi o último da seqüência de picos basais ($15,85^\circ$ de 2θ , para o experimento R1), já que estes são os de maior confiabilidade para esta determinação.

Ao se analisar a seqüência de picos basais (experimento R1) em valores de 2θ ($4,55^\circ$, $6,81^\circ$, $9,07^\circ$, $11,33^\circ$, $13,59^\circ$, $15,85^\circ$), verifica-se uma diferença entre os picos de cerca de $2,26^\circ$. Desta forma, se o primeiro pico detectável no difratograma (em $4,55^\circ$) for subtraído de $2,26^\circ$, chegando-se a um valor próximo de $2,29^\circ$, sugerindo uma seqüência basal de 7 picos, e não 6, como visto na Figura 18. Esta seqüência basal (de 7 picos) serviu como critério para os cálculos de distância basal pela aplicação da Lei de Bragg. Vale ressaltar que o primeiro pico desta seqüência não foi observado no difratograma porque as análises de XRD começaram a ser registradas em 3° de 2θ .

Um aspecto importante do sistema catalítico em estudo é o de que estes carboxilatos lamelares saturados, diferenciados apenas pelo número de átomos presentes nas cadeias carbônicas, fundem em temperaturas próximas a 135°C a exemplo do LZ. Naturalmente, isto significa que, nas temperaturas empregadas neste estudo, o catalisador se encontrará na forma fundida, o que descaracteriza sua classificação como catalisador heterogêneo e o aproxima do comportamento de um líquido iônico, apesar de não poder ser classificado como tal. Esta fusão dos carboxilatos lamelares resulta em uma desorganização das cadeias orgânicas e no rompimento de algumas ligações Zn-O, o que maximiza a exposição dos sítios

catalíticos do material lamelar (zinco), fazendo com que as reações de esterificação e de transesterificação simultâneas atinjam uma situação de equilíbrio químico em um intervalo de tempo mais curto (BARMAN e VASUDEVAN, 2006)..

Segundo BARMAN e VASUDEVAN (2006), no estado fundido, os íons zinco permanecem coordenados de forma bi e monodentada aos íons carboxilatos e estas ligações podem ser rompidas e recompostas ao longo da reação, podendo inclusive levar à modificação da estrutura lamelar, quando na presença de diferentes ácidos graxos no meio (BARMAN e VASUDEVAN, 2007; TAYLOR *et al.*, 2006). Portanto, carboxilatos lamelares apresentam uma tendência à reestruturação durante as reações, sofrendo recristalização *a posteriori* na forma de lamelas. Tal observação pode ser constatada na Figura 19, já que a distância basal do catalisador aumentou de 29,2 para 39,2 Å, ou seja, caracterizando a intercalação de carboxilatos de maior massa molar, como seria o caso do ânion oleato ou estearato. Ainda assim, é possível constatar a existência de três picos posteriores a 30° de 2 θ , nos experimento R4 e R12 (Figura 19), revelando que parte do catalisador se transformou em óxido de zinco.

A Figura 20 representa todos os espectros de FTIR do planejamento fatorial 2², conforme Tabela 7, sendo que R10 é representativo da triplicata realizada no ponto central. Em geral, todos os espectros apresentaram o mesmo perfil do laurato de zinco, conforme descrito anteriormente. As duas bandas intensas, em 2856 e 2920 cm⁻¹, correspondem aos estiramentos simétricos e assimétricos em carbonos metílicos, respectivamente, e a banda em 2956 cm⁻¹ é atribuída ao estiramento antissimétrico do grupo metilênico. As bandas centradas em 720 e 740 cm⁻¹ foram atribuídas às deformações angulares de C-H em CH₂ e, em 1464 cm⁻¹, observa-se o estiramento simétrico angular desta mesma ligação química. As bandas centradas em 1538 e 1400 cm⁻¹ estão associadas às deformações axiais assimétricos e simétricas do íon carboxilato e, em alguns casos, é possível verificar a presença de óxido de zinco através do estiramento da ligação metal/oxigênio, que ocorre na região de 499 cm⁻¹.

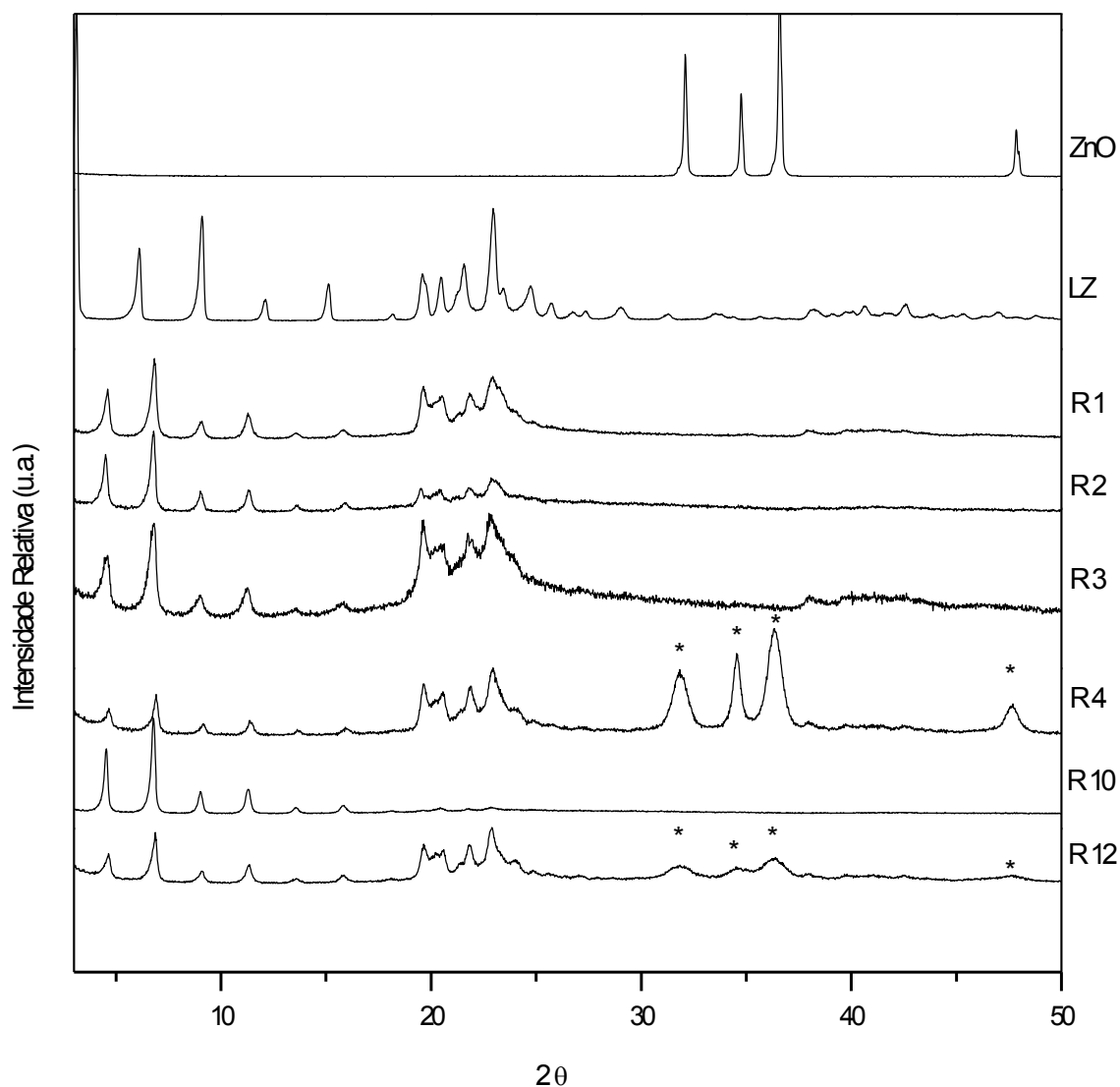


Figura 19. Difratogramas de raios X, dos catalisadores antes e depois da reação de esterificação e transesterificação simultâneas, sendo que os picos do óxido de zinco estão identificados com um asterisco.

No espectro de FTIR da Figura 20, também é possível constatar que os grupos COO^- continuam coordenados em forma de ponte entre dois centros metálicos, devido à diferença em número de onda entre o estiramento assimétrico e o simétrico ($\Delta\mu$), com valor em 140 cm^{-1} (BARMAN e VASUDEVAN, 2006). A presença de água na composição do material lamelar reciclado é confirmada pela presença de bandas relativas ao estiramento e à deformação angular da ligação O-H (vide experimentos R6 e R8) em 3344 e 1685 cm^{-1} , respectivamente. Sendo assim,

estes resultados permitiram confirmar que a estrutura lamelar foi mantida para todas as condições de reação, fato corroborado por meio das análises de XRD.

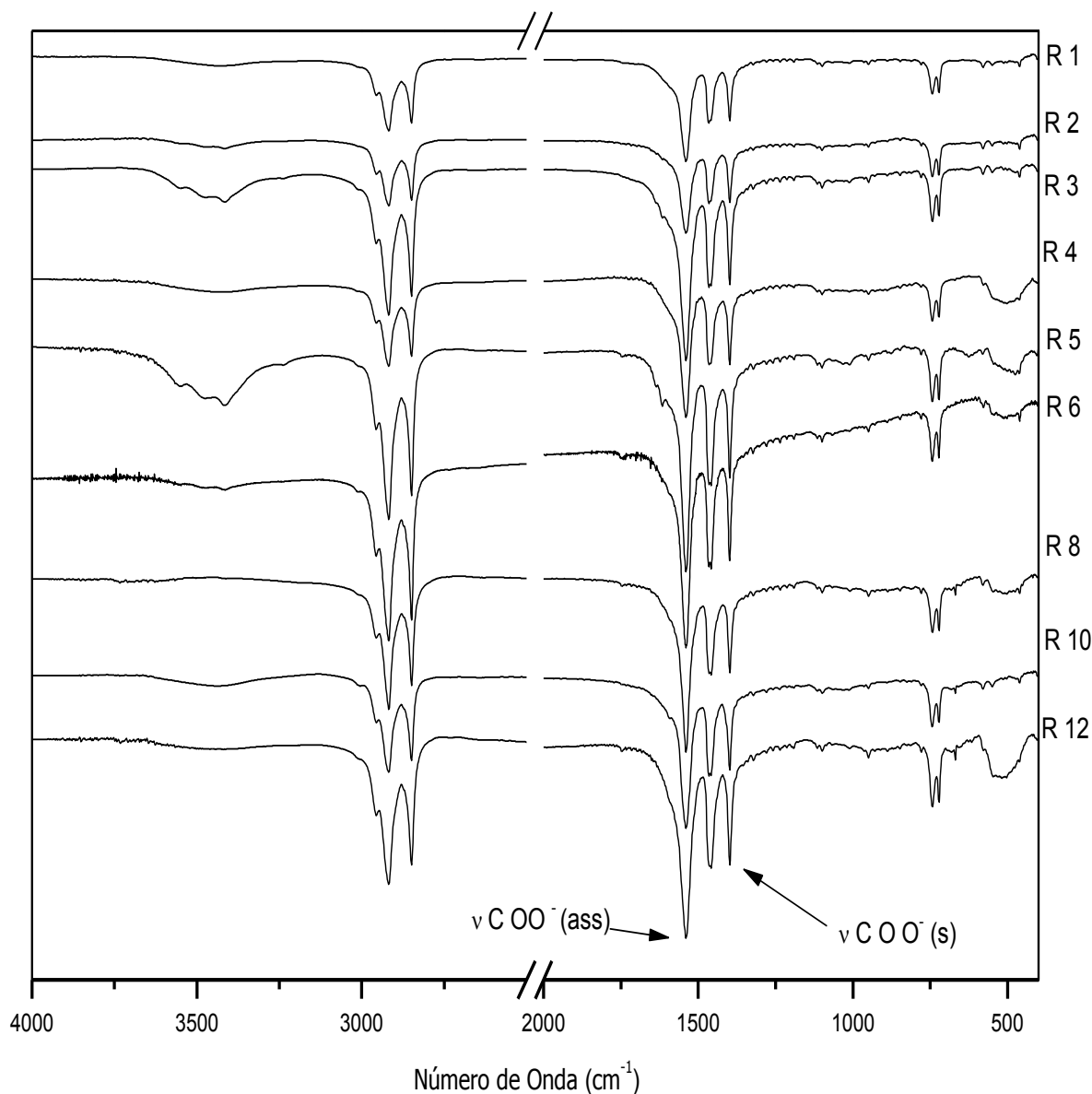


Figura 20. Espectros no infravermelho dos catalisadores antes e depois das reações de esterificação e transesterificação simultâneas.

Em geral, ácidos graxos saturados e insaturados não se misturam devido a problemas de afinidade estrutural. Por exemplo, o ácido esteárico tem uma estrutura linear que não se associa com facilidade às moléculas do ácido oléico, cuja estrutura é dobrada devido à presença da dupla ligação (UENO, 1994; citado por BARMAN e VASUDEVAN, 2007). Em contrapartida, estes ácidos coexistem na estrutura de

carboxilatos lamelares porque a coordenação com o metal confere um maior distanciamento entre as cadeias alquila destes ácidos graxos e este modelo também se aplica a outras combinações entre ácidos graxos saturados e insaturados.

A Figura 21 representa a estrutura lamelar de um carboxilato que foi sintetizado a partir de uma mistura entre ácido oléico e esteárico. Segundo BARMAN e VASUDEVAN (2007), o oleato por si só já leva o carboxilato a uma redução da conformação *all-trans*, a qual é característica de materiais saturados, sendo que esta redução é concomitante com a quantidade de ácido oléico presente nestes carboxilatos. Também pode haver perdas com relação à conformação *all-trans* do estearato (linear), que passa a ter uma estrutura dobrada devido ao efeito *gauche* da cadeia carbônica (vide Figura 22).

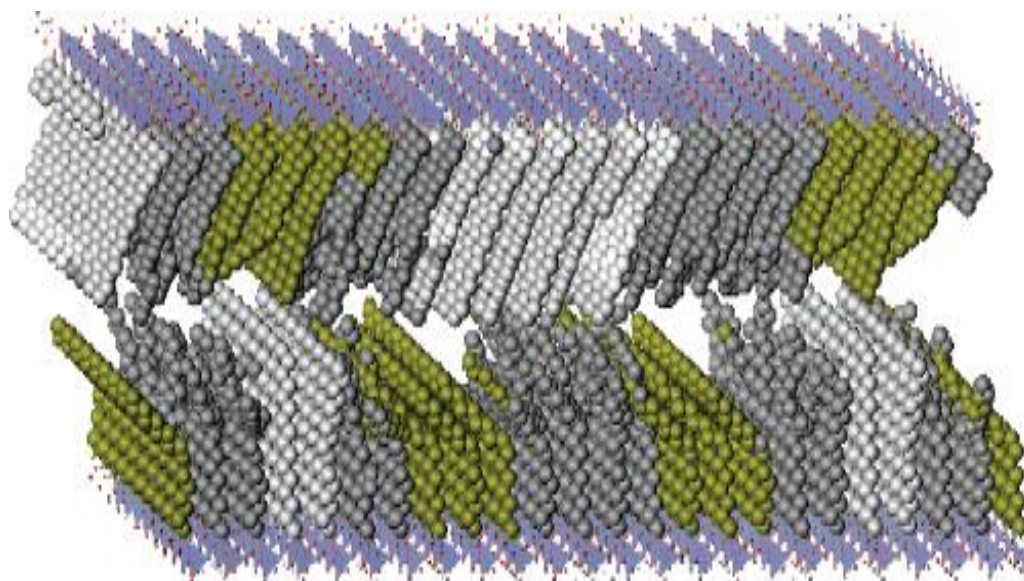


Figura 21. Figura esquemática da camada do $\text{ZnSt}_x\text{Ol}_{(1-x)}$ com composição nominal x igual a 0.6. As cadeias de oleato são mostrados em amarelo escuro, e as cadeias estearato estão em cinza, sendo que as de conformação *gauche* apresentam-se em cinza mais escuro (BARMAN e VASUDEVAN, 2007).

A Figura 23, referente ao catalisador utilizado na síntese dos monoésteres, demonstra que o pico endotérmico associado à fusão da amostra sofreu uma redução de 22 °C em relação ao LZ puro. Esta diferença é atribuída à possível intercalação de ácidos graxos saturados de maior cadeia carbônica ou ácidos graxos

insaturados, os quais apresentam um menor ponto de fusão (TAYLOR e ELLYS, 2007).

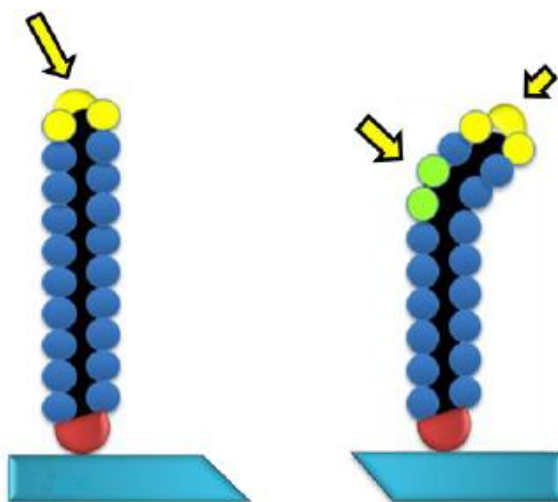


Figura 22. Figura demonstrativa das cadeias alquílicas que podem sofrer uma deformação gauche, devido à intercalação de ácidos graxos insaturados em carboxilatos lamelares.

A presença de ácidos graxos insaturados na estrutura do carboxilato está diretamente relacionada com a redução do ponto de fusão dos sólidos formados, principalmente devido à conformação distorcida que foi ocasionada pelo arranjo estereoquímico das ligações duplas, visto que a fusão ocorre quando aproximadamente 30 % da conformação *all-trans* (zig-zag) é perdida. Assim, a desordem desse sistema é o fator que tem a maior influência sobre o ponto de fusão dos carboxilatos metálicos (BARMAN e VASUDEVAN, 2006).

O OPR apresenta em sua composição aproximadamente 41,0 % de ácido oléico (C18:1) e 11 % de linoleico (C18:2) e a mistura de (MAGI), mais 62 % de ácido oléico e 7,5 % de linolênico (C18:2), o que evidencia a maior probabilidade da intercalação de ácidos graxos insaturados de maior cadeia alquílica e justifica a redução do ponto de fusão da amostra recuperada.

É ainda possível verificar, por meio das análises de TGA do catalisador utilizado no experimento R10 (Figura 23), que perdas de massa acentuadas ocorrem entre 180 e 500 °C e que estas são acompanhadas por vários picos exotérmicos (DTA) nas regiões entre 310 e 460 °C, caracterizando processos de oxidação de diferentes carboxilatos formados após o processo de fusão e reestruturação do

catalisador. Esta faixa de oxidação é superior à do laurato de zinco sintetizado, devido a um possível aumento no comprimento das cadeias alquílicas dos ácidos graxos e a um concomitante aumento de suas temperaturas de oxidação (GARCIA *et al.*, 2004; OLIVEIRA, 2010). O teor de zinco, determinado experimentalmente ao final da análise, foi de 11,52 %, levando a um teor de matéria orgânica de 88,48%. Portanto, este valor um pouco maior para a razão carboxilato/zinco corrobora com a afirmação anterior de que houve uma reestruturação em direção a uma mistura de carboxilatos de maior massa molar, majoritariamente formada por oleato de zinco (OZ, $C_{36}H_{33}O_4Zn$) cuja fórmula apresenta um teor de 11,13 % de zinco e 88,87 % de oleato.

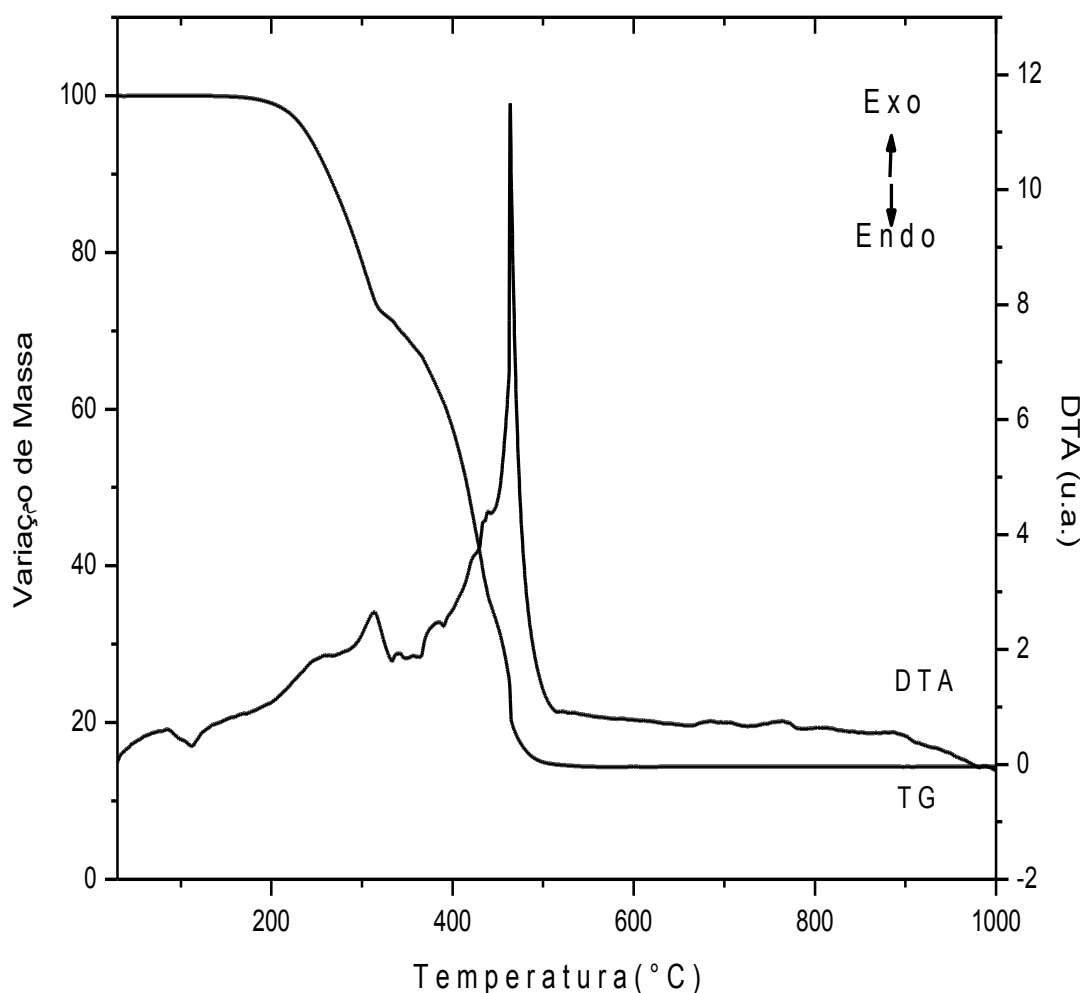


Figura 23. Curva de análise térmica obtida em atmosfera oxidante (TGA/DTA) do sólido obtido após o uso no experimento R10, representativo do ponto central do planejamento fatorial.

4.5. PROVÁVEL MECANISMO DE TRANSESTERIFICAÇÃO E ESTERIFICAÇÃO SIMULTÂNEAS

De uma forma geral, os mecanismos envolvendo catalisadores heterogêneos ácidos ou básicos são semelhantes aos mecanismos aceitos para reações em meio homogêneo. Ou seja, ocorrem pela formação de fortes nucleófilos, tal como o íon metóxido, devido à capacidade de estabilização do próton do álcool, ou a partir da ativação do carbono da carbonila, devido à capacidade dos catalisadores de atuarem como ácidos de Brönsted-Lowry ou de Lewis.

Uma proposta de mecanismo para a atuação destes carboxilatos de zinco foi realizada com base na acidez de Lewis inerente ao átomo de Zn^{+2} , conforme pode ser visualizado na Figura 24.

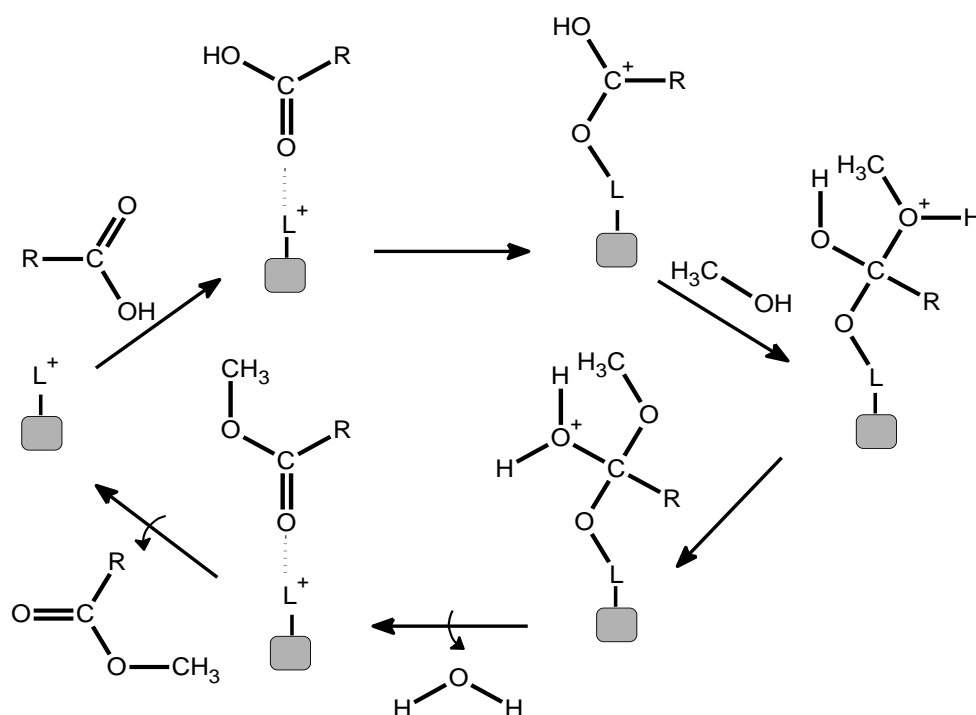


Figura 24. Mecanismo de esterificação de ácidos graxos catalisada por carboxilatos de zinco (adaptado de Cordeiro *et al.*, 2010), sendo que L^+ , é relativo ao átomo de zinco (Zn^{+2}).

O mecanismo propõe que o átomo de Zn presente na estrutura aumente a densidade de carga positiva do carbono carbonílico, favorecendo o ataque

nucleofílico do par de elétrons da hidroxila alcoólica, formando um intermediário tetraédrico que, por sua vez, através da troca de um hidrogênio entre dois átomos de oxigênio e perde uma molécula de água, no caso da esterificação, ou um diacilglicerol, no caso da transesterificação. Posteriormente, ocorre a migração da molécula de éster e a superfície do catalisador fica livre para iniciar outro ciclo catalítico.

4.6. EFICIÊNCIA CATALÍTICA

A eficiência do catalisador pode ser medida pelo número de *turnover* (TON), que é a medida da capacidade do catalisador se regenerar ao final do ciclo catalítico, dando origem a um novo ciclo (MICHROWSKA e GRELA, 2008). Representa, portanto, o número de ciclos que um catalisador pode realizar antes de ser desativado. Tal eficiência também pode ser medida pela frequência de *turnover* (TOF), que representa a atividade catalítica baseada na razão entre o número de moléculas de ésteres formadas e o número de átomos de zinco por unidade de tempo.

Tanto TON quanto TOF são calculados por meio da molaridade dos sítios ativos (OZKAN, 2009) e, por definição, uma reação catalítica é aquela em que mais de um TON ocorre por sítio ativo (ou seja, o TON é maior do que 1). Portanto, a reação não é verdadeiramente catalítica se for estequiométrica, ou se sua TON for menor que 1 (SMITH e NOTHEISZ, 2000).

É importante salientar que, para um sistema estar mais próximo do catalisador hipotético “ideal”, o mesmo precisa combinar elevados valores de TON (*turnover number*) e TOF (*turnover frequency*). Portanto, este trabalho atenta para a necessidade para a criação de catalisadores mais ativos (elevados TOFs) e com vida útil mais longa (elevados TONs), para tornar possível realizar altas conversões com menores quantidades de catalisador e menores tempos de reação.

Os cálculos de TON (Tabela 10, Anexo 1) para as reações de esterificação e de transesterificação forneceram valores bastante elevados, demonstrando a excelente capacidade de regeneração (afastamento da molécula de éster formada) destes carboxilatos, sem quaisquer evidências de envenenamento dos sítios catalíticos.

Notadamente, os experimentos R1, R3, R5 e R12 merecem destaque especial por possuírem os maiores valores de TON, fator atrelado às menores quantidades de catalisador utilizadas, indicando que o mesmo centro ativo pode vir a formar até 75 moléculas de monoésteres, somando as contribuições advindas da esterificação e da transesterificação.

Os cálculos de TOF forneceram valores próximos a 38 moléculas de monoésteres formadas por hora, em condições de RM_{AG} de 10:1, 2 % de CAT a 140 °C, comprovando a excelente atividade e regeneração do sítio catalítico após a reação. Ainda sim, é possível constatar que os experimentos R7, R8, R9, R10 e R11 apresentaram valores bastante próximos de TOF. Como a mesma quantidade de catalisador foi empregada nestes experimentos, a RM_{AG} não parece ter sido um fator determinante para a dessorção dos monoésteres formados.

Tabela 11. Quantificação do número de *turnover* (TON) e *turnover frequency* (TOF) das reações de esterificação e transesterificação simultâneas da AGOP.

Exp.	CV AGs (%)	TON	TOF (h ⁻¹)	CV TAGs (%)	TON	TOF (h ⁻¹)	CV Total (%)	TON	TOF (h ⁻¹)
R1	93,9	34,8	17,4	68,8	35,0	17,5	81,8	69,4	34,7
R2	97,1	12,0	6,0	82,2	14,0	7,0	89,6	25,4	12,7
R3	97,3	36,1	18,0	81,5	41,5	20,7	89,2	75,7	37,9
R4	96,0	11,9	5,9	89,4	15,2	7,6	93,8	26,5	13,3
R5	89,9	40,2	20,1	65,7	40,3	20,1	80,0	81,5	41,0
R6	94,2	7,23	3,6	84,2	8,9	4,4	90,8	16,0	8,0
R7	94,9	17,6	8,8	82,0	20,9	10,4	89,5	38,0	19,0
R8	95,2	17,6	8,8	85,6	21,8	10,9	91,6	38,9	19,4
R9	95,0	17,6	8,8	85,7	21,8	10,4	91,7	38,9	19,5
R10	95,6	17,7	8,8	81,7	20,8	10,8	89,3	37,9	19,0
R11	95,4	17,7	8,8	84,6	21,5	10,8	91,0	38,6	19,3
R12*	97,1	36,0	9,0	81,9	41,7	10,4	89,4	75,9	19,0

Legenda: * O experimento R12 foi realizado nas mesmas condições do R3, com exceção do tempo, que foi de 4 h. CV significa conversão, TON expressa o número de *turnover* e TOF representa a frequência de *turnover* (em h), CV, conversão, TAGs, triacilgliceróis; AGs, ácidos graxos livres.

4.7. TESTES DE REUSO

Devido às dificuldades na separação do sólido obtido por meio de centrifugação, foram realizados apenas dois ciclos de reutilização do sólido

catalítico. Vale ressaltar que o catalisador permaneceu ativo após estes dois ciclos de reação, com conversões totais superiores a 95 % em monoésteres metílicos, e que procedimentos para uma recuperação mais eficiente da espécie catalítica ainda poderão ser desenvolvidos. A opção pela condição de reação utilizada ocorreu por interpretação do PF1, para o qual as melhores respostas foram obtidas em condições intermediárias do planejamento (4 % de CAT em relação à massa da AGOP e RM_{AG} de 4:1, por 2 h a 140 °C). Os resultados estão apresentados na Tabela 11.

O desvio padrão relativo (DPR) dos resultados contidos na Tabela 11 foi de apenas 0,49 %, 1,39 % e 0,63 % para a esterificação, transesterificação e conversão total, respectivamente, o que sugere que o catalisador é passível de ser reutilizado, pois foi capaz de manter as mesmas taxas de conversão em experimentos sequenciais.

Tabela 12. Resultados de conversão em monoésteres obtidos no reuso do carboxilato de zinco em reações de transesterificação e esterificação simultâneas.

Exp.	Esterificação (E)		Transesterificação (TE)				CV Total (%)
	Acidez (%)	CV AGs (%)	TAGs (%)	DAGs (%)	MAGs (%)	CV TAGs (%)	
R14	2,4	94,2	-	1,0	3,8	95,86	95,2
R15	2,7	93,5	-	0,7	3,2	97,83	96,1

Legenda: * CV, conversão, AGs, ácidos graxos livres, TAGs, triacilgliceróis; DAGs, diacilgliceróis, MAGs, monoacilgliceróis.

Como já mencionado no item 4.3 deste relatório, as análises por XRD (Figura 25) dos sólidos recuperados após o primeiro ciclo de reação revelaram que a estrutura do catalisador foi modificada significativamente. Neste sentido, foi demonstrado que a distância basal do sólido lamelar passou de 29,2 para 39,3 Å e que esta foi mantida após a segunda etapa de reuso (R015), embora fique claro um aumento ainda maior na desorganização das lamelas, caracterizado pelo comportamento dos picos na região entre 20° e 30° de 2θ . Na verdade, estes dados corroboram a hipótese de que os carboxilatos oriundos de misturas entre materiais insaturados e saturados possuem uma menor organização das lamelas. Portanto, o LZ teve os seus grupos laurato substituídos por outros carboxilatos de maior cadeia, tipicamente baseados em estruturas C18. De fato, a distância basal de 39,3 Å é

coerente com a intercalação de ácido esteárico ou oléico em substituição ao ácido láurico, formando majoritariamente OZ. Sabe-se que carboxilados derivados de ácidos graxos saturados cristalizam mais facilmente, formando cristais maiores e melhor definidos, o que pode vir a ser uma solução ou um problema para o seu reuso, dependendo da matéria-prima (CORDEIRO *et al.*, 2008).

Conforme anteriormente observado, os espectros no infravermelho (Figura 26) demonstraram que a estrutura do carboxilato foi mantida após o reuso, assim como a diferença em número de onda entre os estiramentos assimétrico e simétrico relativos ao carboxilato ($\Delta\mu$), com valor de 144 cm^{-1} , independentemente do tamanho da cadeia do carboxilato. Este resultado sugere que o grupo COO^- continuou coordenado em forma de ponte entre dois centros metálicos (ALCOCK, 1976; BARMAN e VASUDEVAN, 2007; LISBOA, 2010).

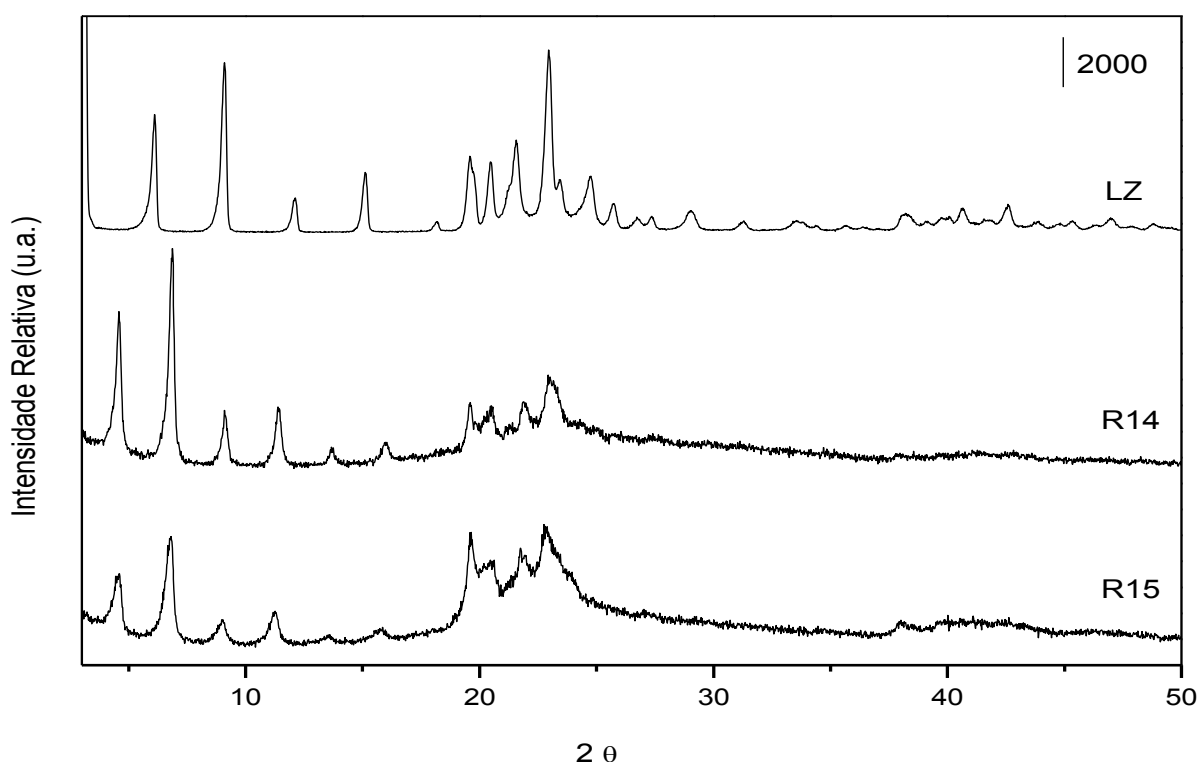


Figura 25. Difratogramas de raios X dos catalisadores antes (LZ) e depois de um (R14) e dois (R15) ciclos reacionais de esterificação e transesterificação simultâneas.

Após o primeiro ciclo reacional, foi possível recuperar apenas 60 % da massa inicial do catalisador e, a partir desta massa, foi realizado um segundo ciclo

de reação, do qual foram recuperados apenas 40 % da massa inicial. Por esta razão, não foi possível dar prosseguimento aos testes de reuso. Vale ressaltar que, neste teste, foi possível constatar a formação de um precipitado fino no fundo do frasco após um dia de decantação, demonstrando que o mesmo era imiscível no meio (vide Figura 27). No entanto, a recuperação deste produto não foi possível por técnicas usuais de filtração ou centrifugação e esta dificuldade em se recuperar o sólido, após a reação, foi devida provavelmente à perda da conformação *all-trans*, característica de carboxilatos oriundos de materiais graxos saturados que, como já informado, incide em uma menor organização das lamelas.

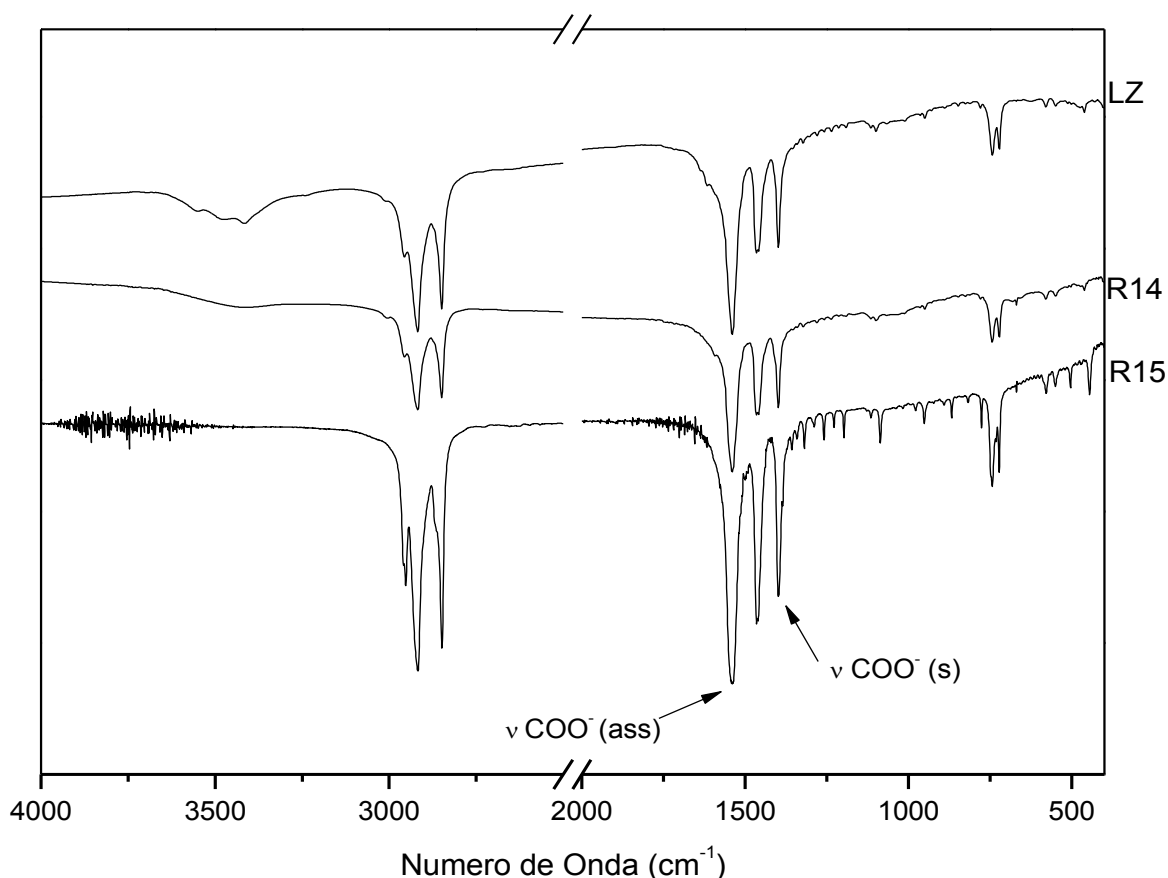


Figura 26. Espectros no infravermelho dos catalisadores antes (LZ) e depois de um (R14) e dois (R15) ciclos reacionais.

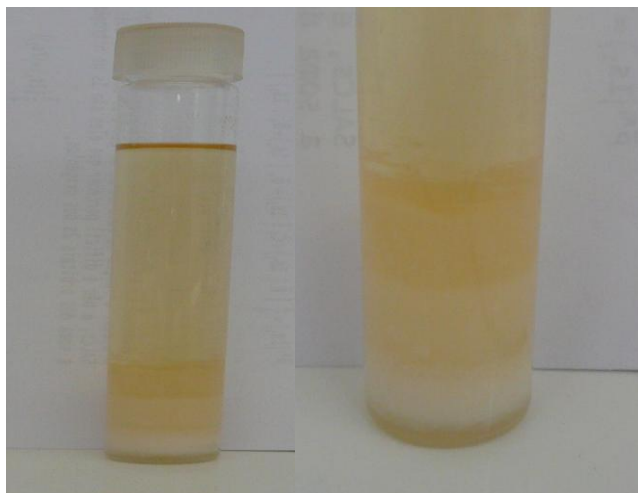


Figura 27. Fotografia demonstrativa da precipitação do catalisador do meio de reação após um dia de decantação.

4.8. TESTE DE LIXIVIAÇÃO

Poucos estudos de catálise envolvendo a síntese de monoésteres graxos com catalisadores heterogêneos se dedicam a investigar a possível lixiviação das espécies catalíticas para a fração de monoésteres. Além disto, a reciclagem ou o reuso dos catalisadores, a caracterização química dos sólidos após o uso e a lixiviação de espécies químicas que promovam processos homogêneos não têm sido enfatizadas na literatura com a devida atenção, levando a resultados errôneos que atribuem por catálise a processos heterogêneos, quando estes são verdadeiramente homogêneos. Devido a isto, foi realizado um estudo da possível lixiviação de zinco para os monoésteres, de forma a complementar os estudos de caracterização e de recuperação dos materiais lamelares após o uso.

Para tanto, foi realizado um novo experimento no ponto central do planejamento fatorial, visto que este ponto forneceu as melhores respostas ao longo do processo de otimização. Assim, a reação foi realizada com 4 % de CAT (em relação à massa da AGOP) e RM_{AG} de 8:1 por 2 h a 140 °C e o meio de reação foi deixado em repouso por 24 h após a síntese dos monoésteres, para que a fração insolúvel decantasse completamente (Figura 26). Depois disto, a fração superior foi coletada e submetida à abertura de amostra, conforme descrito em Materiais e Métodos (item 3.5.6).

Como resultado, foi constatado que a lixiviação de zinco para a fase éster foi mínima, com um teor de zinco de apenas $2,30 \text{ mg.kg}^{-1}$. Não existe regulamentação para o teor de zinco presente no biodiesel, de acordo com as normas vigentes. No entanto, o teor máximo de metais alcalinos (sódio ou potássio) e alcalino terrosos (cálcio e magnésio) é de $5,0 \text{ mg.kg}^{-1}$ e se estes valores fossem estendidos ao zinco, a fração de ésteres estaria de acordo com as especificações.

O único combustível que contém normas para o teor de zinco é o diesel marítimo, cujo valor máximo permitido é de 15 mg.kg^{-1} (ANP, 2010). Assim, com base nesta especificação, os monoésteres sintetizados neste trabalho estariam com níveis bastante inferiores aos estabelecidos pela Norma ANP 52/2010, mesmo sem terem sido lavados ou purificados posteriormente ao processo de decantação.

Ainda sim, é importante salientar que o total de zinco adicionado neste experimento foi de aproximadamente $5,64 \text{ g.kg}^{-1}$ (g de zinco por quilograma de AGOP), indicando que apenas 0,04 % do zinco presente no sólido de origem não foi lixiviado para a fração de ésteres e a manutenção da atividade catalítica no sólido, após o primeiro uso, indica a permanência destes sítios de Lewis no sólido, sendo improvável a sua migração para a fase alcoólica e glicérica. Para confirmar este fato, vale mencionar que a análise da glicerina por FTIR não evidenciou a presença de bandas na região entre 1538 e 1400 cm^{-1} , relativas às deformações axiais simétricas e assimétricas do íon carboxilato, ou mesmo de óxido de zinco (ZnO), que seria visualizada em 500 cm^{-1} (vide item 4.10 desta seção).

4.9. EFEITO DA ÁGUA EM REAÇÕES SIMULTÂNEAS DE ESTERIFICAÇÃO E TRANSESTERIFICAÇÃO METÁLICAS

As reações apresentadas na Tabela 12 foram novamente conduzidas no ponto central do planejamento fatorial (PF1). Os valores atribuídos às principais variáveis foram: RM_{AG} de 8:1 e 4 % (m/m) de CAT. Nestas condições, a presença de água exerceu influência negativa sobre a conversão relativa à esterificação. Sem o acréscimo de água (10-A), a conversão foi de 96 %, enquanto que, com a adição de 10 % (m/m) de água (19-H), houve uma redução na conversão de ésteres para 76,9 %, resultando, portanto, em uma queda de 19,1 p.p.. O mesmo aconteceu quando adicionou-se 20 % de água (20-H), levando a uma conversão de apenas

59,4 %. Este decréscimo na conversão foi atribuído ao deslocamento do equilíbrio da esterificação em favor dos reagentes, conforme sugerem os dados da Figura 5.

Tabela 13. Conversão da AGOP em alquil ésteres utilizando metanol hidratado.

Exp.	H ₂ O (%)	Esterificação (E)		Transesterificação (TE)				CV Total (%)
		Acidez (%)	CV AG (%)	Tri (%)	Di (%)	Mono (%)	CV TAG (%)	
R10-A	0	1,9	95,4	1,6	2,4	4,5	84,6	91,0
R19-H	10	9,6	76,9	5,0	2,0	4,7	80,0	78,7
R20-H	20	16,9	59,4	8,8	9,4	5,4	59,6	59,5

CV, conversão; TAG, triacilgliceróis; DAG, diacilgliceróis; MAG, monoacilgliceróis; AG, ácidos graxos livres. As reações foram realizadas em RM_{AG} de 8:1 e 4 % (m/m) de CAT, por 2 h a 140 °C.

É possível verificar que, para a metanólise na presença de até 10 % (m/m) de água, o catalisador apresentou um bom desempenho, com taxas de conversão de 80 % e uma redução de apenas 4 p.p. em relação ao processo realizado na ausência de água (R10-A). No entanto, o mesmo padrão não foi seguido para quantidades maiores de água, pois a conversão de transesterificação diminuiu significativamente (vide 20-H), o que foi atribuído à competição da água pelos sítios ácidos de Lewis (neste caso, o íon zinco).

Em relação à conversão total, uma diferença de 11 p.p. foi obtida entre os experimentos 10-A e 19-H, sendo que este último foi realizado na presença de 10 % de água. Apesar disto, a conversão obtida nesta condição foi de até 79 %, valor considerado expressivo perante a natureza da matéria-prima, cuja composição inviabilizaria a conversão por catálise homogênea convencional em uma única etapa de reação, empregando espécies catalíticas ácidas ou básicas. Sabe-se que a presença de água no meio de reação provoca a hidrólise de monoésteres alquilícos formados na transesterificação e os ácidos carboxílicos, frutos da hidrólise ou presentes no próprio material graxo de origem, reagem com o catalisador alcalino formando sais de ácidos graxos (sabões) que diminuem o rendimento da reação em monoésteres alquilícos (DOMINGOS *et al.*, 2008). Por outro lado, altos teores de água também são impraticáveis para a catálise ácida, devido ao deslocamento do equilíbrio químico da reação de esterificação em favor dos reagentes, conforme demonstrado na Figura 6 (LEUNG *et al.*, 2010).

Sendo assim, por meio destes resultados, fica evidente a eficiência da atividade catalítica deste carboxilato, mesmo na presença de uma matéria-prima bastante complexa e de quantidades elevadas de água, que seriam eventualmente impraticáveis em processos homogêneos convencionais.

As análises de FTIR e XRD do carboxilato recuperado após uso nestas reações (vide Figuras 28 e 29, respectivamente) deixou clara a concordância dos mesmos quando comparados aos carboxilatos em meio anidro, demonstrando que a presença de água não influenciou a estrutura do material lamelar. No entanto, uma nova banda foi identificada no espectro, em 1730 cm^{-1} , atribuída à presença de ácidos graxos livres no catalisador recuperado, mesmo após a realização de sucessivas lavagens com etanol, fato justificável pela maior acidez do produto derivado das reações na presença de água. Também houve a persistência da banda relativa à água mesmo após secagem do carboxilato recuperado ao final da reação que utilizou uma amostra contendo 20 % de seu volume em água.

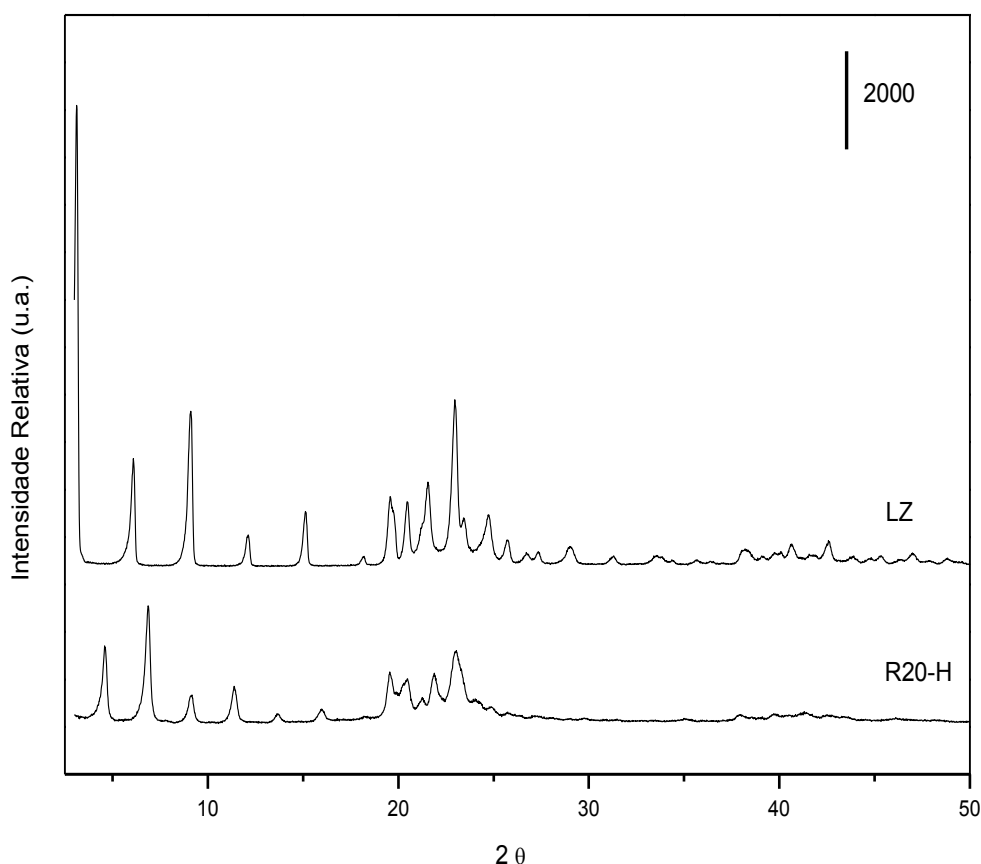


Figura 28. Difratoograma de raios X dos sólidos antes e após uso nas reações de esterificação e transesterificação metílicas simultâneas da mistura AGOP hidratada.

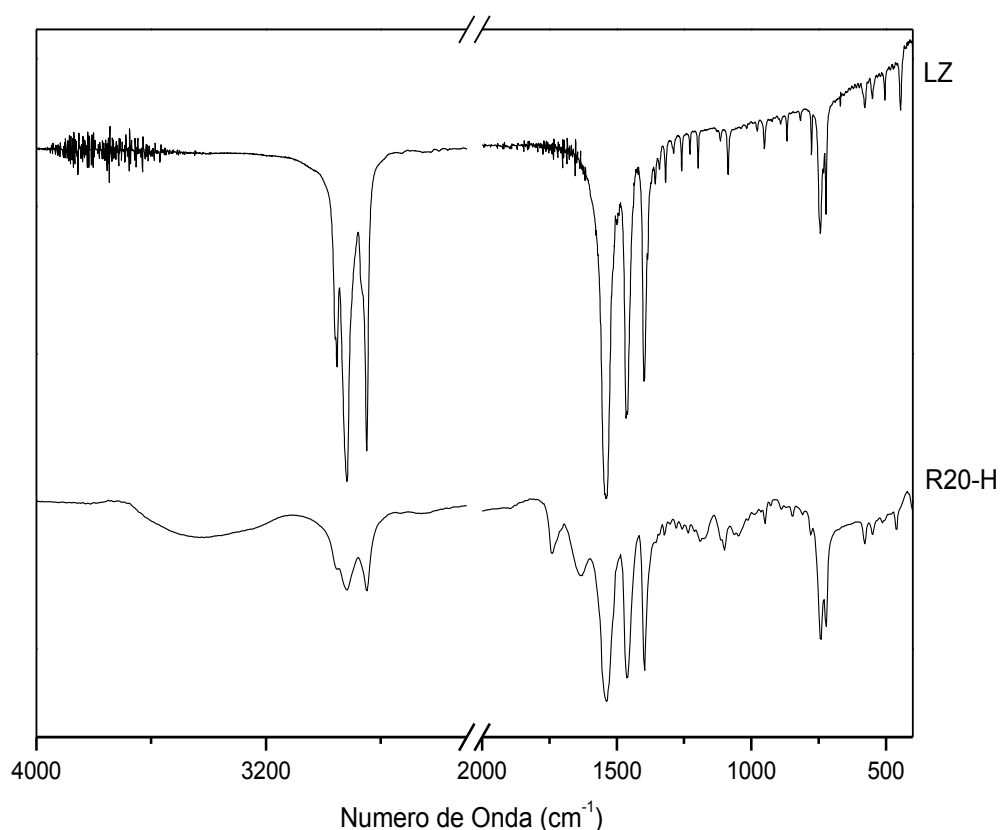


Figura 29. Espectros no infravermelho dos sólidos obtidos antes e após uso nas reações simultâneas de esterificação e transesterificação metílicas da mistura AGOP hidratada.

4.10 ESTUDOS COMPARATIVOS DA CONVERSÃO EM MONOÉSTERES UTILIZANDO ETANOL E METANOL

A produção e uso de ésteres etílicos para fins combustíveis tem sido ambientalmente mais atrativa porque o etanol é essencialmente produzido a partir de recursos renováveis e, se comparado de ésteres metílicos, possuem uma lubricidade superior e um número de cetano ligeiramente superior. Devido a estes fatores, o presente trabalho também contemplou um estudo comparativo entre o uso do etanol e do metanol em reações de esterificação e transesterificação simultâneas da AGOP, conforme demonstra os resultados da Tabela 13.

As melhores taxas de conversão para a esterificação metílica foram obtidas em R1-Met e R3-Met (Tabela 13), demonstrando que o aumento da RM_{AG} resultou em conversões de esterificação semelhantes, mesmo para valores menores de CAT. Já os melhores resultados de esterificação etílica foram obtidos em R16-Et. Assim,

ao contrário da metanólise, houve uma redução na conversão ao aumentar RM_{AG} e reduzir CAT, o que confirmou resultados obtidos anteriormente em nosso laboratório (CORDEIRO, 2008).

Tabela 14. Comparação da conversão da AGOP em alquil ésteres utilizando etanol e metanol.

Exp.	Condições		Esterificação (E)		Transesterificação (TE)				Conv. total (%)
	RM_{AG}	CAT (%)	Acidez (%)	Conv. AG (%)	TAG (%)	DAG (%)	MAG (%)	Conv. TAG (%)	
R1-Met	6:1	6	1,2	97,0	4,1	5,8	8,2	68,8	81,8
R16-Et	6:1	6	2,6	93,7	2,4	3,7	8,4	75,2	81,5
R10-Met	8:1	4	1,9	95,4	1,6	2,4	4,5	84,6	91,0
R17-Et	8:1	4	5,7	86,2	9,3	11,0	10,8	46,7	68,9
R3-Met	10:1	2	1,1	97,1	1,2	2,0	6,9	81,5	89,2
R18-Et	10:1	2	7,7	81,5	12,7	12,9	9,0	41,2	75,1

Legenda: TAG, triacilgliceróis; DAG, diacilgliceróis; MAG, monoacilgliceróis; AG, ácidos graxos livres; RM_{AG} , razão molar (álcool:ácido graxo); CAT, quantidade de catalisador.

As conversões relativas à transesterificação etílica também demonstraram que, assim como observado para a esterificação etílica, a conversão em etil ésteres diminuiu em elevadas RM_{AG} e menores valores de CAT. Este comportamento fica evidente quando se comparam as conversões em R16-Et, R17-Et e R18-Et (Tabela 13).

Ao analisar R1-Met e R3-Met, foi verificado que, com a elevação da RM_{AG} , a taxa de conversão da alcoólise aumentou mesmo quando CAT foi diminuído, mas este ganho não foi significativo quando valores superiores dessas duas variáveis foram avaliados, como no caso das reações R10-Met e R3-Met. Esta observação é um forte indício de que a metanólise atingiu conversão máxima em R10-Met e R3-Met. Foi também demonstrado que um aumento da conversão pode ser obtido mesmo ao se reduzir CAT, desde que se eleve RM_{AG} concomitantemente. Em contrapartida, não foi observada a mesma tendência para o etanol, evidenciando que CAT foi o fator mais determinante para esta conversão.

O catalisador recuperado após as reações envolvendo etanol também foi analisado por XRD (Figura 30), sendo que o perfil obtido foi o mesmo anteriormente observado para os produtos derivados do uso de metanol.

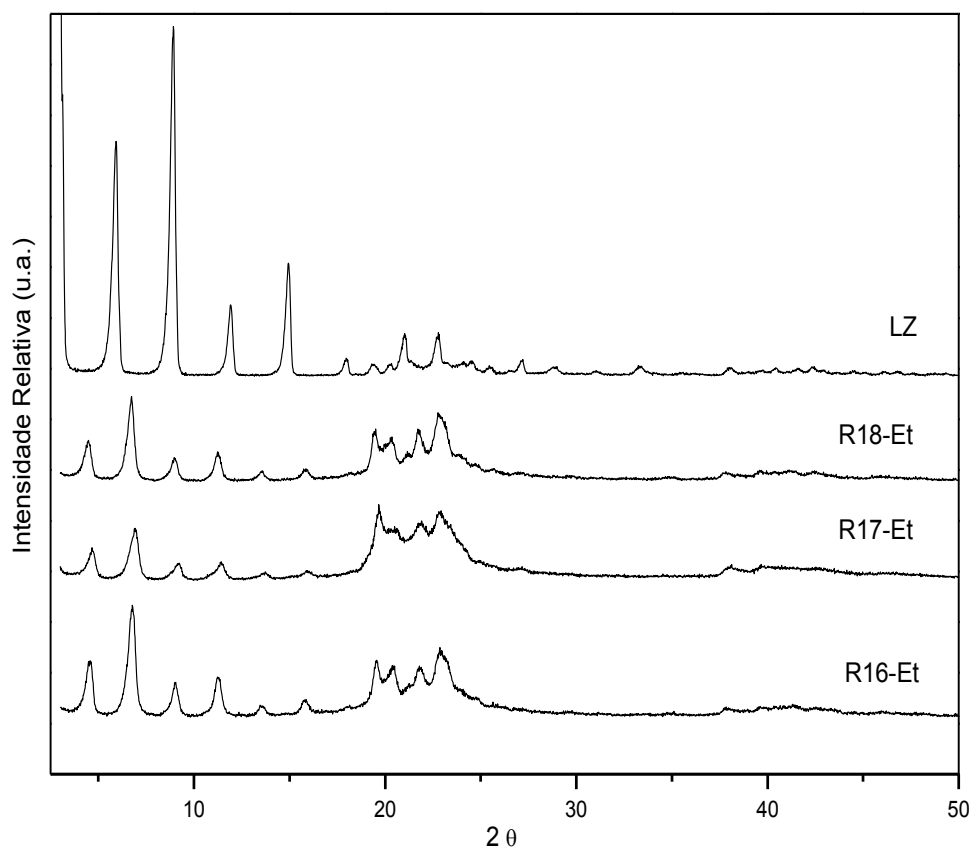


Figura 30. Difratoograma de raios X dos sólidos antes e após uso nas reações de esterificação e transesterificação etílicas simultâneas da mistura AGOP.

Ao se analisar a sequência de picos basais (R16-Et) em valores de 2θ ($4,51^\circ$, $6,77^\circ$, $9,03^\circ$, $11,29^\circ$, $13,47^\circ$, $15,81^\circ$), a diferença entre os picos apresentou o mesmo valor, ou seja, de $2,26^\circ$, sugerindo uma sequência de planos basais de 7 picos, e não 6 como visto na Figura 30, devido aos limites operacionais. Sendo assim, a distância basal do catalisador, que era de $29,2 \text{ \AA}$, mudou para $39,2 \text{ \AA}$ devido à coordenação com ácidos carboxílicos de maior cadeia, a exemplo do ácido esteárico ou ácido oléico.

A Figura 31 representa os espectros de FTIR do catalisador recuperado após as reações envolvendo etanol, que demonstram perfil e identidade semelhantes aos derivados do uso do metanol, ou seja, a estrutura lamelar se manteve em todas as condições empregadas. Em contrapartida, a ocorrência de uma nova banda em 1730 cm^{-1} foi atribuída à presença de ácidos graxos livres no catalisador recuperado, mesmo após a realização de sucessivas lavagens com

etanol. Isto pode ser justificado pela maior acidez do produto derivado das reações com etanol e pela dificuldade em se remover os ácidos graxos remanescentes pela lavagem (mesmo que exaustiva) com etanol.

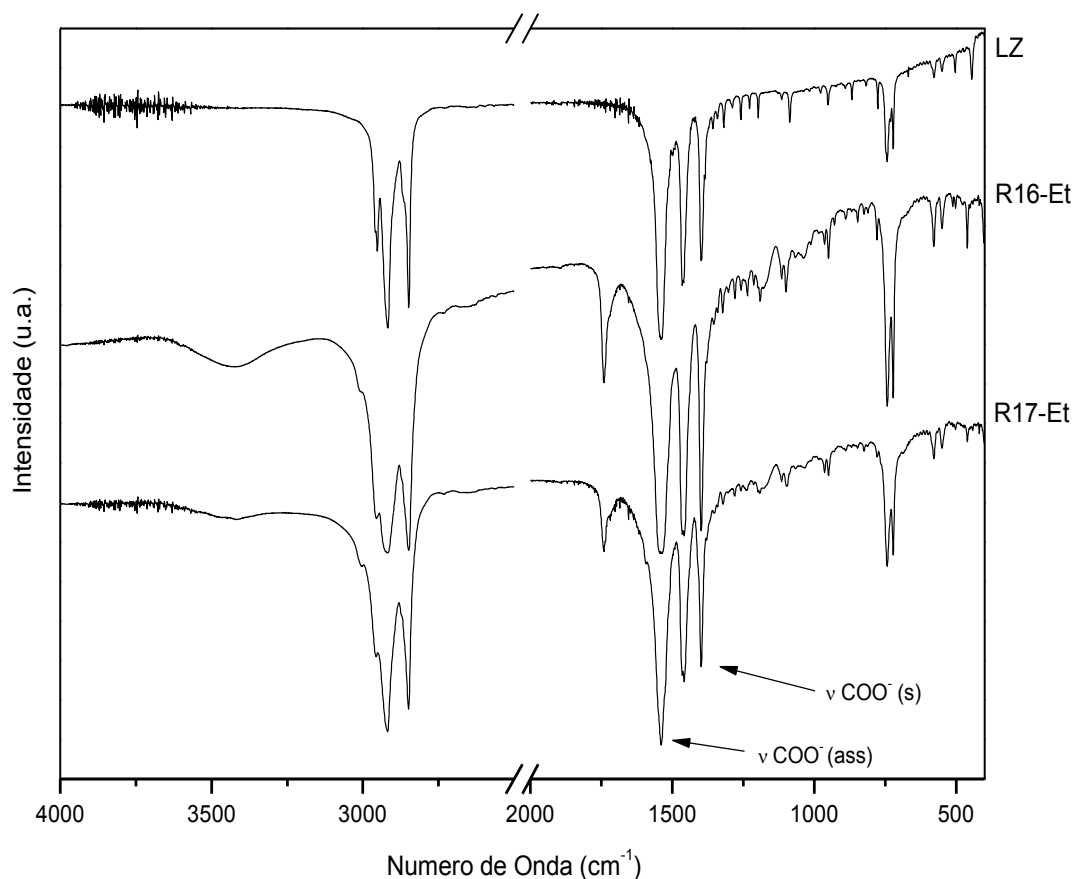


Figura 31. Espectros no infravermelho dos sólidos antes e após o uso nas reações de esterificação e transesterificação simultâneas etílicas da AGOP.

4.12 ANÁLISE DA GLICERINA E DOS ÉSTERES ORIUNDOS DOS PROCESSOS DE TRANSESTERIFICAÇÃO E ESTERIFICAÇÃO SIMULTÂNEAS

Em uma revisão bastante detalhada sobre a desidratação do glicerol para a geração de acroleína, que é precursora de vários produtos de interesse industrial, ficou evidente que o uso da glicerina bruta, oriunda de processos de obtenção do biodiesel em meio homogêneo, dificulta a conversão devido à presença de sais inorgânicos (KATRYNIOK, 2010). Por outro lado, é importante ressaltar que a glicerina bruta, com pureza menor que 80 %, possui um valor significativamente

inferior ao da glicerina bidestilada (96 %) ou de grau farmacêutica (99,5 %) e isto se deve à complexidade e alto custo do processo de purificação. Por exemplo, em 2008, a glicerina bruta estava cotada em R\$ 105,00/t, enquanto que a bidestilada chegou a R\$ 2100,00/t e a farmacêutica, em R\$ 2500,00/t (ABOISSA, 2008 citado por BEATRIZ *et al.*, 2011).

O presente estudo demonstrou que o emprego de carboxilatos de zinco, ao invés de um catalisador alcalino tradicional, permite a obtenção de uma glicerina obtida não purificada de alta pureza que, nas reações de esterificação e transesterificação simultâneas utilizando metanol, chegou a 86 % por análise cromatográfica em coluna de troca iônica, conforme procedimento descrito no item 3.5.4 deste documento. Este resultado foi confirmado por análises de FTIR (Figura 32, a e b), que demonstraram a pureza da glicerina obtida em comparação com o perfil espectral de uma amostra de glicerina PA (99,5 % de pureza). As impurezas presentes nesta glicerina são provavelmente compostas por álcool residual e água oriunda da esterificação, enquanto que a glicerina proveniente da alcoólise em meio homogêneo é contaminada, além destes, com sabão e glicerídeos parcialmente reagidos, o que dificulta ainda mais a sua purificação. De qualquer forma, em processos tradicionais de transesterificação alcalina em meio homogêneo, empregando os hidróxidos de sódio ou de potássio como precursores da espécie catalítica, a pureza da glicerina bruta pode chegar a índices tão baixos quanto 50 a 60 %, tanto para metanólise quanto para etanólise (GERPEN, 2005). No entanto, é importante ressaltar que este valor depende muito da tecnologia empregada para a produção de biodiesel.

Os espectros de FTIR obtidos para a AGOP e para os ésteres formados (Figura 32, c e d) apresentaram o mesmo perfil, caracterizado por deformações axiais de C-H em carbonos metílicos e metilênicos em 3005, 2923 e 2853 cm^{-1} , deformações angulares desta mesma ligação química em 1464 cm^{-1} e deformações angulares de C-H em CH_2 em 720 cm^{-1} . Estes espectros confirmaram os resultados de análise cromatográfica, registrados nas Tabelas 7, 11, 12 e 13, deixando clara a excelente conversão obtida particularmente na reação de esterificação, pois a banda característica de ácidos graxos (1730 cm^{-1}) praticamente desapareceu no espectro do produto formado.

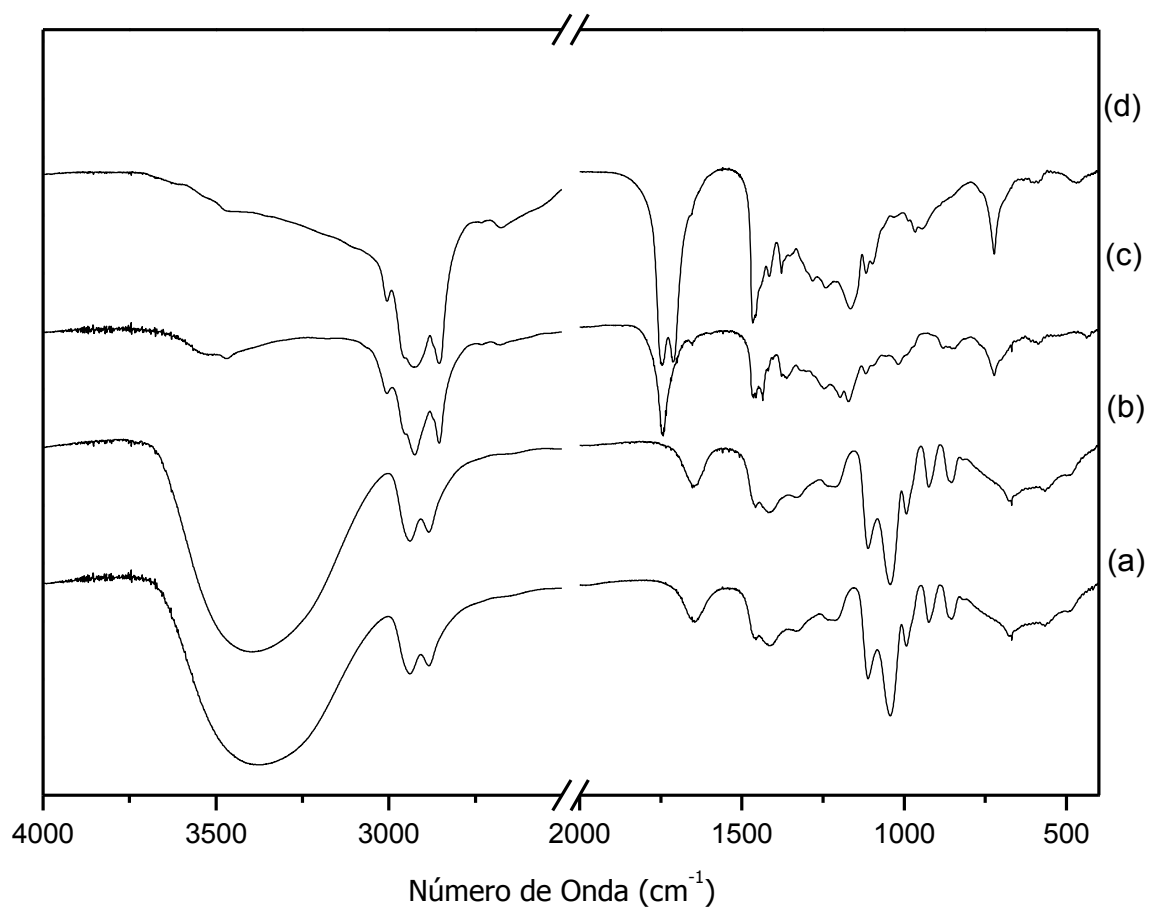


Figura 32. Espectros no infravermelho da (a) glicerina obtida no processo, (b) do glicerol grau farmacêutico (padrão), (c) dos ésteres e (d) da mistura AGOP.

5. CONCLUSÃO

Estudos sobre carboxilatos metálicos estão se tornando cada vez mais comuns, devido às suas vantagens sobre os catalisadores homogêneos, seja em processos de esterificação ou de transesterificação. Porém, poucos trabalhos retratam a atividade destes frente às reações de esterificação e transesterificação simultâneas e, devido a este fato, este estudo se torna bastante promissor, pois comprova a atividade catalítica deste material lamelar nestes processos, com taxas de conversão superiores a 95 % por mais de um ciclo de reação.

Também pode-se concluir, através do emprego de planejamentos fatoriais, que uma combinação adequada entre o CAT e RM_{AG} é extremamente importante para a obtenção de conversões elevadas. Por meio desta estratégia, foi possível verificar que as condições ótimas de reação foram de 4 % de CAT e RM_{AG} de 4:1 e que os modelos quadráticos, desenvolvidos a partir do planejamento, geraram superfícies de resposta, cujas tendências confirmaram os dados obtidos experimentalmente.

Por meio do cálculo de *turnover* e frequência de *turnover*, pode-se constatar que o catalisador não foi envenenado e que cada sítio ativo (zinco) foi capaz de realizar múltiplas catálises no decorrer da reação.

As análises de XRD do CAT, antes e após uso nas reações de esterificação e de transesterificação simultâneas da AGOP, demonstraram que a estrutura lamelar se manteve em todas as situações em que os experimentos foram realizados em uma única etapa, e que houve uma recristalização com ácidos carboxílicos de maior cadeia carbônica, tipicamente baseados em estruturas C18, resultados estes comprovados por meio de análises por FTIR.

Poucos trabalhos se preocupam com a utilização de métodos analíticos complementares, no que diz respeito à especiação de espécies catalíticas facilmente lixiviáveis. Neste trabalho, constatou-se que a lixiviação de zinco para a fase éster foi mínima, conferindo ao produto um teor de zinco de apenas $2,30 \text{ mg.kg}^{-1}$ (0,04 % da massa de Zn do catalisador). Por outro lado, foi possível verificar que, para a metanólise na presença de até 10 % (m/m) de água, o catalisador ainda apresentou um bom desempenho e as análises do catalisador recuperado por XRD e FTIR, após

o término das reações envolvendo etanol, mostraram perfil e identidade semelhantes aos derivados do uso do metanol.

Outra grande vantagem do emprego de carboxilatos de zinco como catalisadores, ao invés de um catalisador alcalino ou ácido tradicional, é o grau de pureza da glicerina bruta obtida, que chegou a 86 % para reações envolvendo metanol como agente acilante. Por fim, a atividade destes carboxilatos de zinco são maiores quando se utiliza metanol anidro em relação ao etanol anidro, resultado já esperado em função da maior reatividade do metanol. Ainda assim, os resultados obtidos para os ésteres etílicos foram considerados bastante promissores.

6. REFERÊNCIAS

- ANVISA, Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Disponível em: <<http://e-legis.anvisa.gov.br/leisref/public/showAct.php?id=18829&word=>>>. Consultado em 12 de setembro de 2010.
- ABOISSA ÓLEOS VEGETAIS. Disponível em: <<http://www.aboissa.com.br>>. Consultado em novembro de 2008.
- ABREU F. R.; LIMA D. G.; HAMU E. H.; WOLF C.; SUAREZ P. A. Z. Utilization of metal complexes as catalysts in the transesterification of Brazilian vegetable oils with different alcohols. **Journal of Molecular Catalysis A**, v. 209, p. 209-229, 2004.
- ALCOCK N. W.; TRACY V. M.; WADDINGTON. Acetates and aceto-complexes. Part 2. Spectroscopic Studies. **Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions**, v. 46, p. 2243-2246, 1976.
- ANP, Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Disponível em: www.anp.gov.br. Consultado em 09 de setembro de 2010.
- ARANDA, D. A. G.; GONÇALVES, J. A.; PERES, J. S.; RAMOS, A. L. D.; MELO, C. A. R.; ANTUNES, O. A. C.; FURTADO, N. C.; TAFT, C. A. The use of acids, niobium oxide, and zeolite catalysts for esterification reactions. **Journal of Physical Organic Chemistry**, v. 22, p. 709-716, 2009.
- BARMAN, S.; VASUDEVAN, S. Melting of saturated fatty acid soaps. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 110, p. 22407-22414, 2006.
- BARMAN, S.; VASUDEVAN, S. Mixed saturated-unsaturated alkyl-chain assemblies: solid solutions of zinc stearate and zinc oleate. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 111, p. 5212-5217, 2007.
- BARROS NETO, B.; SCARMINIO, I.S.; BRUNS, R.E. **Como fazer experimentos: pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria**. 3ª ed., Campinas: Unicamp, 2007.

- BASTOS, S. N.; BAIL, A.; SANTOS, V. C.; SOUZA, V. H. R.; VRUBEL, H.; NUNES, F. S.; RAMOS, L. P. Use of anhydrous sodium molybdate as an efficient heterogeneous catalyst for soybean oil methanolysis. **Applied Catalysis A**, v. 351, p. 267-274, 2008.
- BEATRIZ, A.; ARAUJO, Y. J. K.; LIMA, D. P. Glicerol: um breve histórico e aplicações em sínteses estereosseletivas. **Química Nova**, v. 34, p. 306-319, 2011.
- BOOCOCK, D. G.; KONAR, S. K.; MAO, V.; SIDI, H. Fast one phase oil rich process for the preparation of vegetable oil methyl esters. **Biomass and Bioenergy**, v. 11, p. 43–50, 1996.
- BRUGNAGO, R. J.; SILVA, F. R.; MARANGONI, R.; ZAMORA, P. P.; CORDEIRO, C. S.; RAMOS, L. P. Estudos de Otimização de Reações Simultâneas de Esterificação e Transesterificação Utilizando Catalisadores à Base de Carboxilatos Metálicos. **Anais do 4º Congresso Brasileiro da Rede Brasileira de Tecnologia em Biodiesel e 7º Congresso Brasileiro de Plantas Oleaginosas, Óleos, Gorduras e Biodiesel**, Belo Horizonte, Brasil, 2010.
- CANACKI, M.; GERPEN, J. V. Biodiesel production via acid catalysis. **Transactions of the American Society of Agricultural Engineers**, v. 42, p. 1203-1210, 1999.
- CORDEIRO, C. S. **Síntese e Caracterização de Biodiesel Etílico para Utilização em Motores do Ciclo-Diesel**. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) – Departamento de Pesquisa e Pós-Graduação, UTFPR, Curitiba, 2003.
- CORDEIRO, C. S.; ARIZAGA, G. G. C.; RAMOS, L. P.; WYPYCH, F. A new zinc hydroxide nitrate heterogeneous catalyst for esterification of fatty acids and transesterification of vegetable oils. **Catalysis Communications**, v. 9, p. 2140-2143, 2008.
- CORDEIRO, C. S.; SILVA, F. R.; WYPYCH, F.; RAMOS, L. P. Catalisadores heterogêneos para a produção de monoésteres graxos (biodiesel). **Química Nova**, v. 34, p. 477-486, 2011.

- COSTA A. C. A.; PEREIRA-JR N.; ARANDA D. A. G.; The situation of biofuels in Brazil: New generation technologies. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 14, p. 3041-3049, 2010.
- DEMIRBAS A. Biodiesel fuels from vegetable oils via catalytic and non-catalytic supercritical alcohol transesterifications and other methods: a survey. **Energy Conversion and Management**, v. 44, p. 2093-2109, 2003.
- DOMINGOS, A. K.; WILHELM, H. M.; RAMOS, L. P. Optimization of the ethanolysis of *Raphanus sativus* (L. Var.) crude oil applying the response surface methodology. **Bioresource Technology**, v. 99, p. 1837-1845, 2008.
- DUGO, G.; LA PERA, L.; LO TURCO, V.; MAVROGENI, E.; ALFA, M. Determination of selenium in nuts by cathodic stripping potentiometry. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 51, p. 3722–3725, 2003a.
- DUGO, G.; LA PERA, L.; POLLICINO, D.; SAITTA, M. Determination of selenium content in different types of seed oils by cathodic stripping potentiometry (CSP). **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 51, p. 5598–5601, 2003b.
- DROWN, D. C.; HARPER K.; FRAME E. Screening vegetable oil alcohol esters as fuel lubricity enhancers. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 78, p. 579–584, 2001.
- ENCINAR J. M.; GONZÁLEZ J. F.; RODRÍGUES–REINARES A.; Ethanolysis of used frying oil. Biodiesel preparation and characterization. **Fuel Processing Technology**, v. 88, p. 513–522, 2007.
- ENWEREREMADU C. C.; MBARAWA M. M.; Technical aspects of production and analysis of biodiesel from used cooking oil – a review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 13, p. 2205-2224, 2009.
- FENG Y.; HE B.; CAO Y.; LI J.; LIU M.; YAN F.; LIANG X.; Biodiesel production using cation-exchange resin as heterogeneous catalyst. **Bioresource Technology**, v. 101, p. 1518–1521, 2010.

- GARCIA, J. U.; SANTOS, H. I.; FIALHO, A. P.; GARRO, F. L. T.; ANTONIOSI FILHO, N. R.; LELES, M. I. G. Estudo da estabilidade térmica de óleos de peixes em atmosfera de nitrogênio. **Eclética Química**, v. 29, p. 41-46, 2004.
- GAZZONI, D. L. A próxima geração do biodiesel. Disponível em: <<http://www.sae.gov.br/site/?p=2885>>. Consultado em: 14 de setembro de 2010.
- GERPEN J. V. Biodiesel processing and production. **Fuel Processing Technology**, v. 86, p. 1097-1107, 2005.
- HAAS, M. J.; Improving the economics of biodiesel production through the use of low value lipids as feedstocks: vegetable oil soapstock. **Fuel Processing Technology**, v. 86, p. 1087-1096, 2005.
- IMF, Internacional Monetary Fund. Disponível em: <<http://www.imf.org/external/data.htm>>. Consultado em 07 de fevereiro de 2011.
- JACOBSON, K.; GOPINATH, R.; MEHER, L. C.; DALAI, A. K. Solid acid catalyzed biodiesel production from waste cooking oil. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 85, p. 86-91, 2008.
- KATRYONIOK B.; PAUL S.; BELLIERE-BACA V.; REY P.; DUMEIGNIL F. Glycerol dehydration to acrolein the context of new uses of glycerol. **Green Chemistry**, v. 12, p. 2079-2098, 2010.
- KIM, M.; YAN, S. SALLEY S.O., NG K. Y. S. Competitive transesterification of soybean oil with mixed methanol/ethanol over heterogeneous catalysts. **Bioresource Technology**, v. 101, p. 4409-4414, 2010.
- KNOTHE, G.; MATHEAUS A. C. ; RYAN T. W.; Cetane numbers of branched and straight-chain fatty esters determined in an ignition quality tester, **Fuel** v. 82, p. 971-975, 2003.
- KNOTHE, G.; VAN GERPEN, J.; KRAHL, J.; RAMOS, L. P. **Manual de Biodiesel**. São Paulo: Edgard Blucher, 2006.

- KUCEK, K. T. **Otimização da transesterificação etílica do óleo de soja em meio alcalino**. Dissertação (Mestrado em Química Orgânica) – Setor de Ciências Exatas, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2004.
- KUCEK K. T.; CÉSAR-OLIVEIRA M. A. F.; WILHELM H. M.; RAMOS L. P. Ethanolysis of refined soybean oil assisted by sodium and potassium hydroxides. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 84, p. 385-392, 2007.
- KULKARNI, M. G., DALAI, A. K. Transesterification of canola oil in mixed ethanol/ethanol system and use of esters as lubricity additive. **Bioresource Technology**, v. 98, p. 2027-2033, 2007.
- LEUNG D. Y. C.; WU X.; LEUNG M. K. H. A review on biodiesel production using catalyzed transesterification. **Applied Energy**, v. 87, p. 1083-1095, 2010.
- LISBOA F. S. **Lauratos de metais como catalisadores para a esterificação (m)etílica do ácido láurico: perspectivas de aplicação na produção de biodiesel**. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciências dos Materiais, Curitiba, 2010.
- LOU, W. Y.; ZONG, M. H.; DUAN, Z. Q. Efficient production of biodiesel from high free fatty acid-containing waste oils using various carbohydrate-derived solid acid catalysts. **Bioresource Technology**, v. 99, p. 8752-8758, 2008.
- MARCHETTI J. M.; ERRAZU A. F. Biodiesel production from acid oils and ethanol using a solid basic resin as catalyst. **Biomass and Bioenergy**, v. 34, p. 272–277, 2010.
- MARUYAMA S. A. **Benzoatos lamelares como catalisadores heterogêneos para a produção de benzoato de metila**. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciências dos Materiais, Curitiba, 2010.
- MEHER, L. C., VIDYA SAGAR, D., NAIK, S. N. Technical aspects of biodiesel production by transesterification - a review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 10, p. 248-268, 2006.

- MENDONÇA, D. R.; ANDRADE H. M. C.; GUIMARÃES P. R. B.; VIANNA R. F.; MENEGHETTI S. M. P.; PONTES L. A. M.; TEIXEIRA L. S. G. Application of full factorial design and Doehlert matrix for the optimisation of beef tallow methanolysis via homogeneous catalysis. **Fuel Processing Technology**, v. 92, p. 342-348, 2011.
- MENDONÇA, D. R.; SILVA, J. P. V.; ALMEIDA R. M.; WOLF C. R.; MENEGHETTI M. R.; MENEGHETTI S. M. P. Transesterification of soybean oil in the presence of diverse alcoholysis agents and Sn(IV) organometallic complexes as catalysts, employing two different types of reactors. **Applied Catalysis A: General**, v. 365, p. 105-109, 2009.
- MENEGHETTI, M. R.; MENEGHETTI, S. M. P.; WOLF, C. R.; LIMA, G. E. S.; SILVA, E. C. da; COIMBRA, M.; SOLETTI, J. I.; CARVALHO, S. H. V. Ethanolysis of castor oil and cottonseed oil: a systematic study using classical catalysts. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 83, p. 819-822, 2006a.
- MENEGHETTI, S. M. P.; MENEGHETTI, M. R.; WOLF, C. R.; SILVA, E. C.; LIMA, G. E. S.; BARBOSA, D. C.; SERRA, T. M.; CAUDURO, F.; OLIVEIRA, L. G. Biodiesel from castor oil: a comparison of ethanolysis versus methanolysis. **Energy and Fuels**, v. 20, p. 2262-2265, 2006b.
- MILINSK, M. C.; MATSUSHITA, M.; VISENTAINER, J. V.; OLIVEIRA, C. C.; SOUZA, N. E. Comparative analysis of eight esterification methods in the quantitative determination of vegetable oil fatty acid methyl esters (fame). **Journal of Brazilian Chemical Society**, v. 19, p. 1475-1483, 2008.
- MICHROWSKA A.; GRELA K. Quest for the ideal olefin metathesis catalyst. **Pure and Applied Chemistry**, v. 80, p. 31-43, 2008.
- NIELSEN, R. B.; KONGSHAUG K. O.; FJELLÅG H. Delamination synthesis crystal structure and thermal properties of the layered metal-organic compound $Zn(C_{12}H_{14}O_4)$. **Journal of Materials Chemistry**, v. 18, p. 1002-1007, 2008.
- OLIVEIRA, L. E. **Análise térmica dos biodieseis obtidos por rota enzimática e suas respectivas matérias-primas**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Escola de Engenharia de Lorena, USP, 2010.

- OZKAN U. S. **Design of heterogeneous catalysts**. Weinheim:Wiley-VCH, 2009.
- PARENTE, E. J. S. **Biodiesel: uma aventura tecnológica num país engraçado**. Fortaleza:Unigráfica, 2003.
- PERALTA-ZAMORA, P. G.; MORAIS, J. L.; NAGATA, N. Por que otimização multivariada? **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 10, p. 106-110, 2005.
- PETERSON, C. L.; HUSTRULID, T. Carbon cycle for rapeseed oil biodiesel fuels. **Biomass and Bioenergy**, v. 14, p. 91-101, 1998.
- PISARELLO, M. L.; CORDEIRO, C. S.; QUERINI, C. A. Producción de biodiesel: cinética de esterificación con etanol. Catálisis homogénea y heterogénea. **Anales del XV Congreso Argentino de Catálisis**, La Plata, Argentina, 2007.
- RAMOS, L. P.; KUCEK, K. T.; DOMINGOS, A. K.; WILHELM, H. M. Biodiesel: um projeto de sustentabilidade econômica e sócio-ambiental para o Brasil. **Biotecnologia: Ciência e Desenvolvimento**, v. 31, p. 28-37, 2003.
- RAMOS, L. P.; WILHELM, H. M. Current status of biodiesel development in Brazil. **Applied Biochemistry and Biotechnology**, v. 123, p. 807-819, 2005.
- REEVE, W.; ERIKSON C. M.; ALUOTTO P. F. A new method for the determination of the relative acidities of alcohols in alcoholic solutions. The nucleophilicities and competitive reactivities of alkoxides and phenoxides, **Canadian Journal of Chemistry**, v. 57, p. 2747-2754.
- REIS, S. C. M.; LACHTER, E. R.; NASCIMENTO, R. S. V.; RODRIGUES Jr, J. A.; REID M. G. Transesterification of Brazilian vegetable oils with methanol over ion-exchange resins. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 78, p. 579-584, 2001.
- REZENDE, S. M.; REIS M. G.; SILVA JR, R. P. L.; COUTINHO F. M. B.; GIL R. A. S. S.; LACHTER E. R. Transesterification of vegetable oils promoted by poly(styrene-divinylbenzene) and poly(divinylbenzene). **Applied Catalysis A: General**, v. 349, p. 198-203, 2008.

- REZENDE, S. M.; SOARES, B. G.; COUTINHO, F. M. B.; MANO, E.; REIS, S. C. M.; REID, M. G.; LACHTER, E. R.; NASCIMENTO, R. S. V. Aplicação de resinas sulfônicas como catalisadores em reações de transesterificação de óleos vegetais. **Polimeros: Ciência e Tecnologia**, v. 15, p. 186-192, 2005.
- SATHYASELVABALA, V.; SELVARAJ, D. K.; KALIMUTHU, J.; PERIYARAMAN, P. M.; SUBRAMANIAN S. Two-step biodiesel production from *Calophyllum inophyllum* oil: optimization of modified β -zeolite catalyzed pre-treatment. **Bioresource Technology**, v. 102, p. 1066-1072, 2011.
- SCHUCHARDT, U.; SERCHELI, R.; VARGAS, R. M. Transesterification of vegetable oils: a review. **Journal the Brazilian Chemical Society**, v. 9, p. 199-210, 1998.
- SOLDI R. A.; OLIVEIRA A. R. S.; RAMOS L. P.; CÉSAR-OLIVEIRA M. A. G. Soybean oil and beef tallow alcoholysis by acid heterogeneous catalysis. **Applied Catalysis A: General**, v. 361, p. 42-49, 2009.
- SILVA, F. R. **Produção de ésteres metílicos utilizando catalisadores à base de bismuto**. Dissertação (Mestrado em Química Orgânica) – Programa de Pós-Graduação em Química, UFPR, Curitiba, 2009.
- SILVA, F. R.; BRUGNAGO, R. J.; MARANGONI, R.; CORDEIRO, C. S.; NAKAGAKI, S.; WYPYCH, F.; RAMOS, L. P. Carboxilatos de bismuto como catalisadores heterogêneos para esterificação metílica de ácido láurico. **Anales del XXII Congreso Iberoamericano de Catalisis**, Cón-Cón, Chile, 2010.
- SILVEIRA NETO, B. A.; ALVES, M. B.; LAPIS, A. A. M.; NACHTIGALL, F. M.; EBERLIN, M. N.; DUPONT, J.; SUAREZ, P. A. Z. 1-n-Butyl-3-methylimidazolium tetrachloro-indate (BMI-InCl_4) as a media for the synthesis of biodiesel from vegetable oils. **Journal of Catalysis**, v. 249, p. 154-161, 2007.
- SINGH, S.P.; SINGH, D. Biodiesel production through the use of different sources and characterization of oils and their esters as the substitute of diesel: a review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 14, p. 200-216, 2010.
- SMITH G. V.; NOTHEISZ F. **Heterogeneous catalysis in organic chemistry**. Cambridge:Elsevier, 2000.

- SMITH, M. B.; MARCH, J. **Advanced organic chemistry: reactions, mechanisms and structure**, 6th. Ed. Hoboken: John Wiley, 2007.
- SUAREZ, P. A. Z.; MENEGHETTI S. M. P.; MENEGHETTI M. R.; WOLF C. R. Transformação de triglicerídeos em combustíveis, materiais poliméricos e insumos químicos: algumas aplicações da catálise na oleoquímica. **Química Nova**, v. 30, p. 667-676, 2007.
- SUAREZ P. A. Z.; ALVES M. B.; MEDEIROS F. C. M. O uso de CdO como catalisador em reações de hidrólise, esterificação e transesterificação. **Anais do 4º Congresso Brasileiro da Rede Brasileira de Tecnologia em Biodiesel e 7º Congresso Brasileiro de Plantas Oleaginosas, Óleos, Gorduras e Biodiesel**, Belo Horizonte, Brasil, 2010.
- TAN K. T.; MEI G. M.; KEAT T. L.; MOHAMED A. R. An optimized study of methanol and ethanol in supercritical alcohol technology for biodiesel production. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 53, p. 82-87, 2010.
- TAYLOR, R. A.; ELLIS, H. A.; MARAGH, P. T.; WHITE, N. A. S. The room temperature structures of anhydrous zinc(II) hexanoate and pentadecanoate. **Journal of Molecular Structure**, v. 787, p. 113-120, 2006.
- TAYLOR, R. A.; ELLIS, H. A. Room temperature molecular and lattice structures of a homologous series of anhydrous zinc(II) n-alkanoate. **Spectrochimica Acta Part A**. 68, 88-107, 2007.
- TEÓFILO R. F.; FERREIRA M. M. C. Quimiometria ii: planilhas eletrônicas para cálculos de planejamentos experimentais, um tutorial. **Química Nova**, v. 29, p. 338-350, 2006.
- WANJUN, T.; DONGHUA, C. A simple and clean process for the synthesis of $M(C_{17}H_{35}COO)_2$ ($M=Zn, Pb$). **Powder Technology**, v. 181, p. 343-346, 2008.
- WEN Z.; YU X.; TU S., YAN J.; DAHLQUIST E. Biodiesel production from waste cooking oil catalyzed by TiO_2 -MgO mixed oxides. **Bioresource Technology**, v. 101, p. 9570-9576, 2010.

- YAN, S.; SALLEY, S. O.; SIMON NG, K. Y. Simultaneous transesterification and esterification of unrefined or waste oils over ZnO-La₂O₃ catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v. 353, p. 203-212, 2009.
- YANG, Z.; XIE, W. Soybean oil transesterification over zinc oxide modified with alkali earth metals. **Fuel Processing Technology**, v. 88, p. 631-638, 2007.
- YOO S. J.; LEE, H-S.; VERIANSYAH B.; KIM, J.; KIM J-D.; LEE Y-W. Synthesis of Biodiesel from rapeseed oil using supercritical methanol with metal oxide catalysts. **Bioresource Technology**, v. 101, p. 8686-8689, 2010.
- ZHANG, J.; CHEN S.; YANG R.; YAN Y. Biodiesel production from vegetable oil using heterogenous acid and alkali catalyst. **Fuel**, v. 89, p. 2939-2944, 2010.
- ZHANG, Y.; DUBÉ, M. A.; McLEAN, D. D. Biodiesel production from waste cooking oil: 1. Process design and technological assessment. **Bioresource Technology**, v. 89, p. 1-16, 2003.
- ZHANG L.; XIAN M.; HE Y.; LI L.; YANG J.; YU S.; XU X. A Brønsted acidic ionic liquid as an efficient and environmentally benign catalyst for biodiesel synthesis from free fatty acids and alcohols. **Bioresource Technology**, v. 100, p. 4368-4373, 2009.

ANEXO 1

Cálculo do número de turnover (TON) para o experimento R1

Considerando a massa de 10 g de AGOP, destas 4 g representam a MAGI.

Massa---Conversão

4g---100 %

X-----93,9 %

X = 3,756 g de ésteres

Sendo a massa molar média destes da MAGI é igual a 250,13 g, a quantidade de ésteres formadas foi de $1,5202 \times 10^{-2}$ mols.

Quando adicionado 2 % de laurato de zinco em 10 g de AGOP, a massa de LZ foi de 0,2 g, sabendo-se que a massa do LZ é de $464,02 \text{ g.mol}^{-1}$.

464,02g --- 1 mol

0,2g ---- X mol

X = $4,31 \times 10^{-4}$ mols de LZ

Sendo assim:

$$\text{TON} = 0,01502/0,000431 = 34,76$$

Com relação à Transesterificação:

6g---100 %

X---68,8 %

X = 4,128 g

Sendo que a massa molar dos ácidos graxos oriundos da AGOP é de 273,21g, a quantidade de ésteres formados foi de $1,511 \times 10^{-2}$ mols.

Sendo assim:

$$\text{TON} = 0,01511/0,000431 = 35,05$$

E para conversão final, simplesmente é somado o TON da esterificação mais o da transesterificação.

$$\text{TON} = 34,76 + 35,05 = 69,81$$

Para os cálculos de TOF, simplesmente foi dividido o valor de TON por 2 h, fornecendo valores de $17,4 \text{ h}^{-1}$ para a transesterificação, $17,5 \text{ h}^{-1}$ para a transesterificação e $34,7 \text{ h}^{-1}$ para a conversão total.